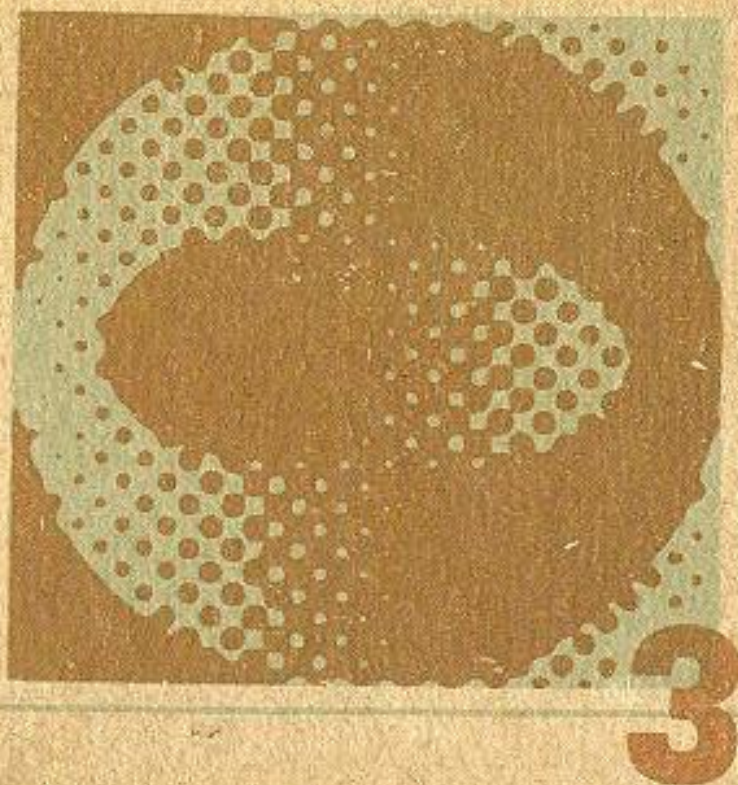


Ю.В.Филиппов
В.А.Вобликова
В.И.Пантелеев

Электро- синтез ОЗОНА



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.Ломоносова

Ю.В.Филиппов, В.А.Вобликова, В.И.Пантелеев

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОЗОНА

Издательство Московского университета
1987

Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. - М.: Изд-во Моск.ун-та, 1987. - 237 с.

В учебном пособии содержатся общие сведения об озоне, который в последние годы благодаря своим исключительным окислительным способностям находит широкое применение в самых различных областях народного хозяйства. В книге приведены технические характеристики и описание конструкций отечественных, в том числе разработанных на кафедре физической химии МГУ, и зарубежных озонаторов, работающих на низких и повышенных частотах. Излагается электрическая теория озонаторов, приводятся данные по кинетике электросинтеза озона и исследованию влияния на синтез озона состава газа, влажности, температуры, давления и т.д.

Для студентов, аспирантов и специалистов, работающих в области физической химии и химической технологии.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор О.М.Полторак,

доктор химических наук С.Д.Разумовский

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

077(02) - 87 - заказное

© Издательство Московского
университета, 1987 г.

ВВЕДЕНИЕ

Электросинтез озона, т.е. получение озона при электрическом разряде в озонаторах, является одной из классических химических реакций в электрическом разряде. Во-первых, эта реакция - одна из немногих в разряде, которая находит широкое промышленное применение (единственный экономический выгодный способ получения озона). Во-вторых, синтез озона можно считать наиболее простым химическим процессом в электрическом разряде, ведущим к образованию устойчивого продукта. В этом случае претерпевает химическое превращение индивидуальное вещество и образующийся продукт является практически единственным устойчивым. Подобная простота процессов особенно важна именно при изучении химических реакций в электрических разрядах, которые, как известно, характеризуются обилием побочных процессов, часто совершенно несвойственных обычному термическому методу проведения реакций.

Для химических реакций в электрических разрядах характерно взаимное влияние химических и электрических процессов. Для физика химические процессы являются одним из сопровождающих побочных явлений, которые затрудняют изучение основных электрических процессов. Поэтому физики часто выбирают для исследования наиболее простые системы, по возможности исключающие протекание химических процессов, например, разряд в инертных газах. Химики же, напротив, интересуют системы, в которых химические процессы протекают наиболее интенсивно. В этом отношении реакция образования озона при электрическом разряде в кислороде очень благоприятна. Однако химик не может оставить без внимания электрические процессы в разряде, так как именно они определяют специфику химической активации реагирующих молекул.

Разряд в озонаторе относится к одной из наиболее сложных форм электрического разряда (переменный ток, высокое давление, диэлектрические электроды и их активная роль в формировании разряда).

О механизме подобных разрядов имеется очень мало данных. Поэтому для выяснения закономерностей синтеза озона потребовалось изучить внешние электрические характеристики озонаторов и установить их связь с активной мощностью разряда.

Изучение электросинтеза озона имеет не только теоретическое, но и не меньшее практическое значение. В последние годы

озон благодаря своим исключительным окислительным способностям находит широкое применение в самых различных областях народного хозяйства: обеззараживание питьевой воды, очистка промышленных сточных вод, отходящих и хвостовых газов различных производств (от окислов азота и серы), хранение пищевых продуктов, химическая, нефтяная, фармацевтическая, текстильная промышленность, металлургия черных, цветных и редких металлов, промышленный неорганический и органический синтез.

В учебном пособии приведены физические и химические свойства озона. Затем рассматриваются общие электрические характеристики разрядов в озонаторе и, в частности, его активная мощность и зависимость её от различных параметров. Подробно приводится кинетика синтеза озона и её связь с мощностью, температурой, давлением, способом соединения озонаторов, составом газа и т.д. В заключительной части учебного пособия, написанной доцентом, кандидатом технических наук В.И.Пантелеевым, изложены принципы создания новых тиристорных преобразователей частоты.

Учебное пособие представляет интерес для широкого круга специалистов, работающих в области физической химии и химической технологии, студентов старших курсов, аспирантов и преподавателей.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук О.М. Полтораку и доктору химических наук С.Д.Разумовскому за рецензирование учебного пособия и ряд ценных замечаний, высказанных о нём.

Глава I. СВОЙСТВА ОЗОНА

I. История открытия озона

Озон (O_3) – это второе относительно устойчивое простое соединение, которое наряду с обычной формой O_2 может образовать кислород.

Характерной особенностью озона как второго простого соединения элемента кислорода является его способность существовать во всех трех состояниях. Это едва ли не единственный случай среди всех химических элементов. Поэтому обычное определение озона как аллотропической модификации кислорода по крайней мере недостаточно, так как аллотропию обычно связывают с переходами в каком-либо одном агрегатном состоянии.

Исключительно место, которое озон занимает среди других простых веществ, объясняет постоянный интерес к нему химиков различных специальностей, начиная с его открытия и до последних лет.

Открытие озона обычно связывают с его характерным запахом, отчего он получил данное ему С.Шонбейном [1] название "пахну". В 1845 г. Де-ла-Рив и Мориньяк [2] экспериментально показали, что озон может получаться из чистого кислорода и на основании этого факта пришли к выводу, что озон – это кислород в особом состоянии.

Впервые точная формула озона была установлена Ж.Соре [3] в 1865 г. Он определил количественные соотношения изменения объема озонированного кислорода при разложении озона, при нагревании и при поглощении озона коричневым маслом, о котором было известно, что оно количественно извлекает озон из озono-кислородных смесей и практически не растворяет самого кислорода. Результаты опытов Ж.Соре позволили установить, что молекула озона состоит из трех атомов кислорода. В 1867 г. Ж.Соре [4] подтвердил свои результаты, определив молекулярный вес озона путем измерения его относительной скорости диффузии.

Результаты Ж.Соре были подтверждены также другими исследователями, и к концу 19 столетия трехатомность молекулы озона была установлена и не вызвала сомнений.

2. Физико-химические свойства

При нормальных условиях озон — синий (голубой) газ с очень интенсивной окраской. Окраска становится заметной при содержании озона в кислороде $10^{-15}\%$ при слое в 1 м. Жидкий озон — темно-синяя, почти непрозрачная жидкость. Твердый озон — темно-фиолетовые игольчатые кристаллы. Характерный для озона запах появляется при концентрации озона 10^{-7} — $10^{-8}\%$. Границы распознавания запаха индивидуальны и зависят от примесей окислов азота [5].

Чистый озон во всех трех агрегатных состояниях — вещество взрывчатое.

Важнейшие физико-химические свойства озона приведены в табл. I.1. При составлении таблицы были использованы по возможности наиболее поздние литературные данные. В частности, свойства жидкого озона, которые во многих справочниках приводились по работам Е. Ризенфельда и Г. Шваба [20]. Однако, в этих работах были допущены неточности, связанные в основном с трудностями получения чистого озона, состав которого контролировался иодометрическим методом. В позднейших работах для анализа состава жидкого озона был использован более чувствительный метод, основанный на резком различии магнитных свойств жидкого озона и жидкого кислорода [21].

Особенно следует подчеркнуть различие значений температуры плавления твердого озона, по старым данным она равнялась -250°C , по новым -192°C . Заниженное значение температуры плавления было связано, вероятно, с большой способностью жидкого озона к переохлаждению, тем более, что опыты обычно проводились с небольшими количествами жидкости. Таким образом, свойства жидкого озона при температуре ниже -192°C характеризуют переохлажденное состояние.

Таблица I.1

Физико-химические свойства

Показатель	Значение	Литература
I	2	3
I. Молекулярный вес	48	

I	2	3
2. Температура кипения при 760 мм рт.ст., $^{\circ}\text{C}$	$-111,9 \pm 0,3$	[6]
3. Температура плавления при 760 мм рт.ст., $^{\circ}\text{C}$	$-192,5 \pm 0,4$	[7]
4. Критическая температура, $^{\circ}\text{C}$	$-12,1 \pm 0,1$	[6]
5. Критическое давление, атм	54,6	[6]
6. Критическая плотность, г/см ³	0,437	[6]
7. Критический объем, л/моль	0,147	[6]
8. Плотность газа при 0°C , г/л	2,144	[8]
9. Плотность жидкости, г/мл		
при -183°C	$1,571 \pm 0,03$	[7]
при -188°C	$1,593 \pm 0,07$	
при $-195,6^{\circ}\text{C}$	1,6137	
10. Плотность твердого озона	$1,728 \pm 0,02$	[7]
11. Поверхностное натяжение при -183°C , дин/см	38,1	[7]
12. Теплоемкость C_p , кал/моль·град		
газ, при 200°K	8,497	[11]
при 298°K	9,406	
при 350°K	9,555	
жидкость, при $-176,6^{\circ}\text{C}$	20,836	[12]
13. Вязкость, с Пз при -183°C	1,56	[7]
14. Теплота испарения, ккал/моль при -112°C	3,63	[6]
15. Стандартная теплота образования, ΔH°_{298}	34,0	[14]
16. Стандартная свободная энергия ΔG° , ккал/моль	39,06	[10]
17. Стандартная энтропия, S°_{298} , кал/моль·град	$57,1 \pm 1,0$	[13]
18. Теплота растворения, ккал/моль		
в воде: при 18°C	3,4	[45]
при 0°C	5,9	
19. Константа уравнения Ван-дер-Ваальса:		
a, атм·л ² /моль	3,545	

	1	2	3
в, л/моль		0,04903	
20. Магнитная восприимчивость ($\times 10^{-6}$), ед. CGS			
жидкость		$0,14 \pm 0,2$	[9]
21. Дипольный момент μ ($^{10}0_3$) в дебаях, D		$0,58 \pm 0,05$	[22]
22. Диэлектрическая постоянная:			
газа при 0 °C и 1 атм		1,0019	[14]
жидкости при -183 °C		4,75	[15]
23. Показатель преломления:			
газ для $\lambda = 480$		1,0533	
$\lambda = 546$		1,0520	[16]
$\lambda = 671$		1,0502	
жидкость для $\lambda = 535$		1,2236	
$\lambda = 589$			
(линия натрия)		1,2226	[17]
$\lambda = 670,5$		1,2213	
24. Нормальный электронный потенциал, E^0 : в кислой среде		2,07	[18]
$O_2(\text{газ}) + H_2O \rightarrow O_3(\text{газ}) + 2H^+ + 2e$			
в щелочной среде			
$O_2(\text{газ}) + 2OH^- \rightarrow O_3 + H_2O + 2e$		1,24	[19]
25. Момент инерции, ($\times 10^{-40}$ г.см ²)			
A = 7,8749			
B = 62,844			[25]
C = 70,888			
26. Ионизационный потенциал, эВ		12,8-13,5	[26]

Остановимся еще на некоторых не приведенных в таблице физико-химических свойствах озона.

Структура молекулы озона. Молекула озона нелинейна. Она имеет форму равнобедренного треугольника, причем атомы кислорода,

лежащие в основании треугольника, лишь слабо взаимодействуют друг с другом (между ними, вероятно, действуют небольшие силы отталкивания). Геометрические параметры молекулы (α - угол у вершин треугольника, d - длина боковой стороны, длина связи взаимодействующих атомов кислорода) определялись различными методами. Электронографический метод [23] в согласии с вычислениями по ИК спектрам [24] привел к значениям $\alpha = 127^\circ \pm 3^\circ$, $d = 1,26 \pm 0,02$ Å. Согласно микроволновым исследованиям [25], $\alpha = 116^\circ 49' \pm 30'$; $d = 1,278 \pm 0,003$ Å. Таким образом, если значения длины связи, полученные двумя методами, совпадают в пределах ошибки измерения, то значения угла α различаются на 10° . Возможно, что это расхождение связано с наличием примесей или влиянием возбужденных состояний молекулы озона. Естественно, что от значений геометрических параметров будут зависеть и другие постоянные молекулы озона и, в частности, величины моментов инерции. Если принять второе из приведенных значений параметров, то получаются величины моментов инерции, которые приведены в табл. I.I.

Длина связи O-O в молекуле озона (1,28 Å) меньше длины простой связи (1,49 Å в H-O-O-H) и больше длины двойной связи (1,21 Å в O₂), но все же по характеру она, вероятно, ближе к двойной связи. Ее можно рассматривать как состоящую из двух σ - связей между центральным и другими атомами и делокализованной π - орбитой, проходящей через всю молекулу.

Спектры поглощения. Спектры поглощения озона изучались очень интенсивно, главным образом в связи с его содержанием в атмосфере и его важной ролью в геофизических процессах. Озон имеет многочисленные полосы поглощения, простирающиеся от далекой инфракрасной области через видимую и до коротковолновой ультрафиолетовой. Общий вид полос поглощения озона приведен на рис. I.I.

[26]. На оси ординат отложен приведенный к основанию 10 коэффициент поглощения озона k (см⁻¹), определяемый согласно уравнению $\tau = \tau_0 \cdot 10^{-dk}$, где d - слой озона (см), приведенный к нормальным условиям ($P = 760$ мм рт.ст., $t = 0^\circ \text{C}$).

Наибольший интерес представляют следующие полосы поглощения. В инфракрасной области - это полосы с максимумами 9; 9,6; 14,2 мкм. Эти полосы связаны с колебательно-вращательными переходами молекулы и имеют основное значение при установлении структуры молекулы озона и играют роль в протекании геофизических процессов. Они указывают на то, что озон поглощает инфракрасное

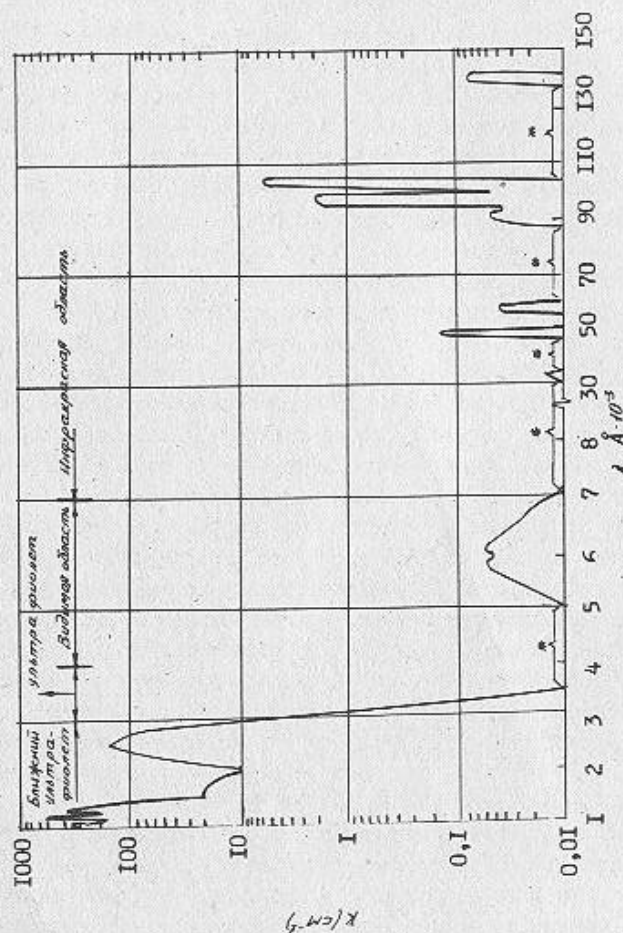


Рис. 1.1. Общий вид полос поглощения озона [26]
ж - области, где коэффициент поглощения меньше $0,01 \text{ см}^{-1}$

излучение Земли, тем самым препятствует ее охлаждению.

В видимой и ультрафиолетовой областях различают четыре системы полос, названных именами исследователей, впервые открывших их в спектре солнечного излучения.

В видимой области спектра широкая полоса Шаппи между 62850 и 44400 нм с максимумом при 60000 нм [27]. Эта полоса обуславливает синюю окраску озона во всех трех агрегатных состояниях.

В ультрафиолетовой области имеются три системы полос: полоса Шалонжа-Лефевра от 3650 до 34000 нм, полоса Хьюгинса от 34000 до 30500 нм и полоса Хартли от 32000 до 22000 нм. Поглощение в их максимумах может быть примерно охарактеризовано следующим отношением (α): 8000:50:1:4 [19].

В ультрафиолетовой области особое значение имеет полоса Хартли.

Энергия излучения в ее максимуме примерно соответствует энергии диссоциации молекулы озона:

$$O_3 = O_2(^3\Sigma) + O(^1D) \quad (4 \text{ эВ или } 26800 \text{ нм}).$$

Именно сильное поглощение в этой полосе приводит к обрыву солнечного спектра на поверхности Земли при длинах волн, меньше их 29000 нм, что особенно важно для защиты жизни от коротковолновых излучений. Сильное поглощение делает полосу Хартли особенно удобной для анализа газообразного и жидкого озона. При этом следует заметить, что коэффициент поглощения в ультрафиолетовой области (в отличие от инфракрасной) существенно зависит от температуры и с её ростом увеличивается [28].

Очень сильное поглощение озоном наблюдается также и при более коротковолновом излучении (10000–20000 нм) [27]. Оно имеет существенное значение для фотохимического образования озона, так как обуславливает большую скорость разложения образующегося озона.

3. Растворимость

Растворимость озона в различных растворителях подробно рассмотрена в книге С.Д.Разумовского и Г.Е.Заикова [29].

В жидком кислороде. При температуре выше -180°C жидкий озон смешивается с жидким кислородом во всех отношениях. При более низких температурах наблюдается расслоение озон-кислородной сме-

си [8, 30].

Жидкие смеси озон-кислород обладают свойством аддитивности. Так, например, плотность, вязкость, диэлектрическая постоянная озон-кислородных смесей являются линейными функциями состава.

В воде. Озон растворяется в воде примерно так же, как кислород, образуя нестойкие растворы, причем скорость разложения озона в растворе выше, чем в газовой фазе и зависит от содержащихся в воде примесей.

Разложение озона затрудняет точное определение растворимости, поэтому данные различных исследователей часто не совпадают друг с другом.

В табл. I.2. приведены сравнительные данные о растворимости озона в воде и четыреххлористом углероде, взятые из статьи С.Д. Разумовского и Г.Е. Заикова [31]. Различия в растворимости озона авторы объясняют неточностью йодометрического метода анализа.

В этой же таблице приведена также растворимость кислорода в воде.

Таблица I.2.

Сравнительные данные о растворимости озона в воде и четыреххлористом углероде

Растворитель	Растворимость озона (ж)							
	3,94	1,09	0,15	4,9	-	-	0,68	0,96 (O ₂)
Вода	1,85	0,54	0,07	2,3	-	-	0,32	0,45
CCl ₄ -	-	-	-	6,0	0,64	4,5	(см.ж)	
				2,8	0,3	2,1		
Литературные ссылки	32	33	34	35	36	37	31	38

(ж) В числителе - растворимость, г/л при 0°C;

В знаменателе - моль/л в растворе
моль/л в газе

Растворимость озона в воде при его различном содержании в газовой фазе подчиняется закону Генри. В табл. I.3. дана растворимость озона, приведенная к 100%-му озону, на 1 л воды, а также даны значения коэффициента β (отношение объема растворенного озона, приведенного к нормальным условиям, к объему воды) при различных температурах [33].

Таблица I.3.

Растворимость озона в воде

Температура °C	Растворимость 10% озона, в г/л	β
0	1,09	0,51
10	0,78	0,38
20	0,57	0,29
30	0,40	0,21
40	0,27	0,15
50	0,19	0,105
60	0,14	0,08

Экспериментальные данные Е.Брине [39], примерно совпадают с приведенными в таблице: $\beta = 0,52$ при 0 °C и 0,32 - при 19,8 °C.

Рассчитанная по этим данным теплота растворения озона в воде составляет 3,9 ккал/моль.

Определение растворимости озона в водных растворах электролитов еще более затруднено в связи с различным влиянием электролитов на скорость разложения озона.

Л.И.Каштанов и О.Н.Олешук [35] нашли, что растворимость озона в растворах серной кислоты возрастающей концентрации сначала растет, проходит через максимум (при 5% H₂SO₄) и затем медленно уменьшается. В то же время Кавамура [40] обнаружил уменьшение растворимости озона в таких же условиях. В растворах солей растворимость озона меньше, чем в воде [39, 41].

В органических растворителях, как правило, озон растворяется лучше, чем в воде. В четыреххлористом углероде растворимость озона примерно в 5 раз больше, чем в воде: $\beta = 2,8$ при 0 °C и 4,6 - при -12 °C [36], также хорошо растворяется

озон в CHCl_3 [42]. Растворимость озона в некоторых других органических растворителях приведена в табл. I.4. [43].

Таблица I.4.
Растворимость озона в органических растворителях

Растворитель	Температура, °C	г 100% O_3	β
		л раство- рителя	
Уксусная кислота	18,2	5,40	2,57
	30,2	3,50	1,74
	38,8	3,0	1,54
Уксусный ангидрид	0	4,6	2,08
Дихлоруксусная кислота	0	3,66	1,65
Пропионовая кислота	17,3	7,80	3,73
Пропионовый ангидрид	18,2	5,86	2,82

Очень хорошо озон растворяется во фреонах [44], причем эти растворы настолько устойчивы, что было даже предложено использовать их для сохранения озона.

4. Адсорбция

При комнатной температуре многие адсорбенты катализируют разложение озона. Однако при пониженных температурах (порядка -80°C) озон хорошо адсорбируется на силикагеле, алюмогеле и асбесте, хотя одновременно происходит и распад озона [45]. Адсорбция и скорость разложения озона на силикагеле по разному зависят от степени обезвоженности (температура прокалки) [46]. Наименьшая скорость разложения при хорошей адсорбции наблюдается у асбеста [45].

Адсорбция озона может быть использована для его выделения из кислорода, а также для очистки окислов азота и воды.

5. Образование озона

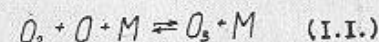
Равновесные парциальные давления озона при различных температурах были рассчитаны по термодинамическим данным реакции (I.1.) [47]. Расчет проводился по критически отобраным термодинамическим величинам [48], и его результат в основном совпадал с проведенными ранее аналогичными расчетами [49].

При низких температурах газ в основном состоит из молекулярного кислорода (O_2), при высоких — из атомарного, и нет такой области температур при одной атмосфере, где равновесное парциальное давление озона было сколь-нибудь существенным. Максимальное равновесное давление, которое получается при температуре 3500 К, составляет всего $9 \cdot 10^{-7}$ атм.

Таким образом, термодинамически равновесное образование сколь-нибудь значительных концентраций озона невозможно ни при каких условиях.

Каковы же причины наблюдаемого на опыте при различных методах образования сравнительно больших концентраций озона? Они рассмотрены в статье "Механизм образования озона" [50].

В установлении равновесия по реакции (I.1.) большую роль играет реакция образования озона из атомарного и молекулярного кислорода и обратная ей реакция бимолекулярного разложения озона:



Константы равновесия этой реакции при различных температурах приведены в табл. I.5.

Таблица I.5
Константы равновесия реакции (I.1.) при различных температурах

T, K	K_p	T, K	K_p
1500	$1,662 \cdot 10^{-11}$	4000	2,104
2000	$4,413 \cdot 10^{-7}$	5000	$4,837 \cdot 10$
3000	$1,264 \cdot 10^{-2}$	6000	$3,829 \cdot 10^2$

При высоких температурах, когда содержание атомарного кислоро-

да велико, равновесие по реакции (I.I.) все же сдвинуто влево в сторону атомарного кислорода, и образование озона не происходит.

При низких температурах, когда равновесие по реакции (I.I.) сдвинуто вправо, слишком малы парциальные давления атомарного кислорода, и озон вновь не образуется.

Для получения значительных концентраций озона необходимо сочетание двух условий: 1) сравнительно низкая температура, обеспечивающая достаточный сдвиг равновесия по реакции (I.I.) в сторону образования озона; 2) наличие больших "сверхравновесных" концентраций атомарного кислорода. Выполнение этих условий возможно, когда обеспечивается диссоциация молекул O_2 при низких температурах в результате различных нетермических воздействий на систему: облучения, потока быстрых частиц, электронных процессов, некоторых химических реакций. Образование озона будет происходить всегда, когда при низких температурах протекают процессы, сопровождающиеся выделением атомарного кислорода.

Однако образование озона может происходить и термическим путем при специальных условиях, обеспечивающих сохранение или "закалку" сверхравновесных концентраций атомарного кислорода при низких температурах.

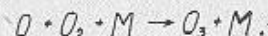
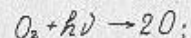
Термическое. Термическое образование сверхравновесных концентраций озона возможно в двух случаях: либо при охлаждении нагретого до высокой температуры кислорода, достаточно быстром, чтобы сохранились сверхравновесные для низкой температуры концентрации атомарного кислорода, либо при наличии резкой температурной границы, когда возможна диффузия атомов кислорода в зону низкой температуры.

Значительные концентрации озона, в 10^2 - 10^3 раз превосходящие равновесные, получаются при достаточно быстром пропускании кислорода или воздуха около нагретого до температуры 1500-2000 °C стержня [51], при этом, чем больше температура стержня, тем больше концентрация озона [52].

Озон может также образовываться при быстром охлаждении нагретого в плазме кислорода, например, при смешивании пропущенного через плазматрон гелия с жидким кислородом [53]. Озон образуется при быстром охлаждении аргонной плазмы и кислорода [54, 55].

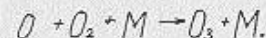
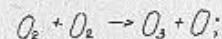
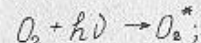
Фотохимическое. Фотохимическое образование озона наблюдается при облучении газообразного (1-60 атм) или жидкого кислорода ультрафиолетовым светом с длиной волны λ 21000 нм [56], с квантовым выходом (числом образующихся молекул озона, приходящимся на один поглощенный квант), приблизительно равным 2 [57]. Квантовый выход не зависит от длины волны (при 20000 нм), давления, добавок азота и температуры [58].

Механизм фотохимического образования озона до конца еще не выяснен. Вначале предполагали [59], что при поглощении кванта молекула кислорода диссоциирует на атомы с последующим образованием озона:



Этот механизм объясняет величину квантового выхода, равную 2, и, вероятно, справедлив при $\lambda < 17500$ нм с диссоциацией O_2 на один нормальный и один возбужденный атомы кислорода $O(^3P)$, $O(^1D)$. При $\lambda > 17500$ нм энергии излучения для протекания этого процесса недостаточно. В то же время для диссоциации O_2 на два нормальных атома требуется энергия, соответствующая $\lambda = 24300$ нм, но в области длин $\lambda > 21000$ нм озон не образуется.

Для устранения этого противоречия и объяснения образования озона при 17500 нм $< \lambda < 21000$ нм было высказано предположение [60] о возможности образования активных возбужденных молекул кислорода:



Возможно также, что в образовании озона большую роль играет сенсibilизирующее действие примесей. Также воздействие ртути наблюдалось, например, при облучении кислорода с примесью ртути резонансной линией ртути ($\lambda = 25370$ нм) [61].

Фотохимическое образование озона играет важную роль в атмосферных процессах, однако как практический метод получения озона оно не может конкурировать с другими методами (например, получением озона в электрических разрядах) из-за требующихся больших затрат энергии (максимальный энергетический выход 32 г O_3 на 1 квч), связанных, главным образом с необходимостью по-

лучения энергии в форме коротковолнового излучения.

В электрических разрядах. Образование озона в электрических разрядах — один из первых методов получения озона. Этот метод используется в основном и в настоящее время. Получение же озона в одной из форм электрического разряда — в "тихом" электрическом разряде — остается практически единственным способом промышленного производства озона.

Электрический разряд или электрический ток в газах может проявляться в различных формах, зависящих от многочисленных физических и конструктивных параметров. В зависимости от формы разряда меняется и возможность протекания в нем тех или иных химических реакций. Характер и интенсивность последних зависят в первую очередь от двух особенностей разряда: изотермичности или неизотермичности плазмы и давления.

Плазма — это сильно ионизованный газ, состоящий из молекул или атомов, ионов и электронов. Если плазма находится в электрическом поле, то электроны, как наиболее подвижные частицы, воспринимают энергию поля в первую очередь и несравненно в большей степени, чем относительно более тяжелые частицы — ионы. Обмен же кинетической энергией при упругих столкновениях между электронами и ионами, атомами и молекулами затруднен, так как, согласно закону сохранения импульса, электрон может передать при упругом столкновении другой частице лишь долю своей кинетической энергии, равную отношению $\frac{m}{M}$ (m — масса электрона, M — масса частицы), которое достаточно мало.

Таким образом, в плазме устанавливается различие между энергией электронов (электронного газа) и молекул (атомов, ионов — молекулярный газ). Это различие часто (хотя и недостаточно строго) характеризуют электронной и молекулярной температурой. Если наблюдается большое различие электронной и молекулярной температуры, то плазма неизотермична. В этом случае электроны могут обладать достаточной энергией при достаточной напряженности поля для того, чтобы происходили неупругие столкновения электронов с молекулами или атомами, с электронным возбуждением или даже ионизацией последних.

Следовательно, в неизотермической плазме процессы возбуждения и ионизации частиц происходят в основном при столкновении с электронами. Кинетическая энергия частиц при этом существенно не меняется и плазма остается неизотермической.

Однако процессы ионизации и самого возникновения плазмы

могут иметь и другой характер. Если газ нагреть до высокой температуры, то становится возможной термическая ионизация.

Плазма изотермична. Возникновение возбужденных частиц и ионов, а также диссоциация молекул происходят в этом случае при столкновении с тяжелыми частицами, обладающими большими кинетическими энергиями, т.е. происходят термическим путем, аналогичным обычному нагреванию газа.

Следовательно, в зависимости от того, изотермична или неизотермична плазма разряда, химические реакции в нем имеют обычный термический и нетермический характер.

В первом случае протекание реакции определяется обычными законами химической термодинамики и кинетики.

Общий механизм нетермических реакций может быть разделен аналогично фотохимическим реакциям на два типа процессов или реакций: первичные и вторичные.

Первичные процессы — это процессы, в результате которых возникают химически активные частицы. Они происходят также при столкновении с электронами и имеют нетермический характер. Активные частицы, возникшие при первичных процессах, могут вступить во вторичные реакции с образованием конечных продуктов.

Вторичные процессы имеют обычный термический характер. Общее протекание реакции не подчиняется законам термодинамики, так как в результате первичных процессов могут образовываться сверхравновесные концентрации активных частиц и соответственно этому получаться сверхравновесные концентрации конечных продуктов реакции. Вероятность протекания вторичных реакций в значительной мере зависит от давления газа. При малых давлениях вероятность столкновения, а следовательно, и вступление в реакцию активных частиц с другими мала, поэтому в основном в плазме будут происходить процессы диссоциации с образованием в качестве конечных продуктов атомов, радикалов и т.д. Кроме того, большую роль в этом случае играют процессы, происходящие на стенках реактора или за реактором в специальных ловушках, особенно при их охлаждении до низких температур.

При высоких давлениях вторичные процессы протекают интенсивно и в результате них, как правило, получают продукты с более сложными молекулами, чем молекулы исходных веществ. Именно к последнему типу относится реакция образования озона, поэтому для его получения наиболее благоприятны разряды при относительно высоких давлениях с неизотермической плазмой.

Рассмотрим образование озона в разных формах электрического разряда.

Названия форм разряда сложились исторически и зачастую не отвечают явлениям, наблюдавшимся в том или ином разряде. Е. Варбург [62] считал основной характеристикой разряда величину "проводимости", т.е. отношение тока разряда к напряжению. По мере роста этой величины различали: темновой разряд, тихий разряд (тлеющий и собственно тихий разряд), высоковольтные и низковольтные дуги [63]. Между тихими и дуговыми разрядами включалась также область искрового разряда [64]. Все эти названия и деления форм разряда слишком упрощены и условны. Они не учитывают многих других параметров, определяющих характер разряда, и, в первую очередь, давления и конструктивных особенностей, например охлаждение электродов, их формы, с которой связана равномерность электрического поля и т.д.

Остановимся несколько подробнее на понятии "тихий разряд".

Под этим названием объединили, по сути дела, две различные формы разряда: разряд с острия и разряд в озонаторе. Е. Варбург отнес эти два разряда к одному типу не только потому, что они характеризуются наименьшими значениями "проводимости", но, вероятно, и потому, что в них происходит наиболее интенсивное образование озона.

Разряд в озонаторе происходит между диэлектрическими электродами при давлениях, близких к атмосферному. Его характеристики и механизм образования в нем озона будут подробно рассмотрены ниже.

Разряд с острия и процесс образования в нем озона подробно изучены Е. Варбургом [59]. Энергетический выход озона в этом разряде меньше, чем в озонаторах (см. ниже), однако он достигает 50 г/кВт.ч.

Образование озона зависит от многих параметров (напряжения, расстояния между электродами, толщины и кривизны острия, температуры, влажности и т.д.), среди которых следует отметить знак потенциала острия. Оказалось, что при положительно заряженном острие получается в 2-4 раза меньше озона, чем при отрицательном.

Е. Варбург считал, что образование озона происходит только в светящихся областях разряда, причем, стабилизации озона способствует его быстрое удаление из зоны образования "электрическим ветром".

Тлеющий разряд. В тлеющем разряде при низких давлениях (25 мм) наблюдалось образование озона до 0,5 вес.% при откачивании газа из нижней части U-образной трубки. Вблизи электродов озон не образуется. Концентрация озона уменьшается с ростом напряжения и давления [65]. Максимальный энергетический выход достигает 23 г/кВт.ч [66].

При изучении образования озона в различных частях тлеющего разряда с охлаждением разрядной трубки жидким воздухом было показано [67], что озон образуется только в положительном столбе, причем энергетический выход достигает 150 г/кВт.ч. Максимальный выход достигается при давлении 3,5 мм рт.ст. и снижается при доведении к кислороду других газов.

Коронный разряд. Озон образуется также в коронных разрядах постоянного и переменного тока. Полученные результаты, особенно количественные данные, сильно отличаются друг от друга, что связано в первую очередь с различием конструктивных параметров и условий проведения опытов.

Образование значительных количеств озона из кислорода было отмечено в коронном разряде постоянного тока между медной проволокой и медным цилиндром [68]. Концентрация озона растет со временем и затем достигает стационарного значения, не зависящего от потенциала проволоки [68]. Аналогичные результаты были получены и с высокочастотным (1-1,6 МГц) коронным разрядом в воздухе. Максимальный энергетический выход озона (из воздуха) в этом случае составляет от 15 до 17 г O_3 на кВт.ч [70].

Исследовалось также образование озона в особом виде коронного разряда между металлической проволокой и поверхностью стеклянной трубки, которая была окружена с наружной стороны раствором электролита [71]. Энергетический выход озона (из воздуха) доходит в этом случае до 23 г O_3 на кВт.ч [72]. Во всех случаях коронного разряда наблюдается зависимость образования озона от материала электродов, а также от времени работы аппарата, что, по-видимому, объясняется коррозией и распылением металлических электродов.

Дуговой разряд. Как отмечалось выше, дуговой разряд относится к разрядам с изотермической плазмой, поэтому протекающие в нем реакции имеют термический характер. Соответственно этому в зоне дугового разряда могут получиться лишь незначительные термодинамические равновесные концентрации озона. Попытки спектроскопического определения озона в зоне дугового разряда показали его полное отсутствие [73]. Однако при быстром пропускании

кислорода через дугу возможна "закалка" образующихся в дуге сравнительно высоких концентраций атомов кислорода с последующим образованием озона вне дуги. В этом случае удастся получить до $12 \text{ г } \text{O}_3 \text{ на кВт.ч}$ [74].

Искровой разряд. В середине прошлого века озон, как правило, получали в искровом разряде. Однако в искровом разряде из кислорода получается примерно в 50 раз меньше озона, чем в других формах. При разряде в воздухе озон может вообще отсутствовать, а образуются лишь окислы азота [75]. Аналогичная картина наблюдается и при действии искрового разряда на жидкий воздух [76].

Под действием потоков частиц. Здесь имеется в виду образование озона при действии на кислород монохроматических потоков медленных электронов, катодных лучей, а также радиационно-химическое образование озона.

Изучение процесса образования озона под действием медленных электронов имеет большое значение для выяснения механизма образования озона, так как позволяет установить необходимую для образования озона энергию электронов, а, следовательно, и природу активации молекул кислорода.

Результаты некоторых работ утверждали, что при энергиях электронов 3–20 эВ образования озона не происходит [77], оно начинается лишь при энергии 25 эВ [78], поэтому механизм образования озона связывали с появлением положительных ионов атомарного кислорода.

Однако эти результаты, вероятно, объясняются недостаточной чувствительностью примененных методов обнаружения озона. Л. Анри [79] показал, что образование озона начинается уже при энергии электронов 8,9 эВ (один из потенциалов возбуждения молекулы кислорода), затем скорость этого процесса резко возрастает при 17,9 эВ (двойной потенциал возбуждения) и 21 эВ (критический потенциал диссоциации молекулы кислорода на атом и положительный ион). Напротив, при энергии электронов 14 эВ, которая соответствует потенциалу ионизации кислорода, никаких изменений в процессах образования озона не наблюдается. Ф. Крюгер и С. Циккерман [80] подтвердили эти результаты, однако они считали, что все данные Л. Анри завышены, так как он не учитывал контактной разности потенциалов, поэтому низкая энергия электронов, при которой начинается образование озона, по их мнению, равна 6,4 эВ. Эти результаты приводят к важному выводу

о том, что в процессах образования озона важную роль играет не ионизация, а возбуждение молекул кислорода (подробнее механизм образования озона рассмотрен в гл. V).

При большой энергии электронов (катодные лучи) также наблюдается образование озона, причем, из кислорода получается примерно в три раза больше озона, чем из воздуха [81]. Концентрация озона со временем сначала растет, а затем становится постоянной. Она зависит от многих параметров (напряжения и силы тока трубки; давления, геометрических размеров реакционного сосуда и т.д.), влияние которых изучено лишь качественно. Максимальный выход составляет 3–5 $\text{г } \text{O}_3 \text{ на кВт.ч}$ [82].

Радиационно-химическое образование озона в газообразном и жидком кислороде изучено и подробно рассмотрено С. Я. Пшежецкий [83]. Образование озона протекает по обратимой реакции первого порядка, причем стационарная концентрация озона в газе составляет по разным данным 0,04–0,2%. Энергетический выход озона из газообразного кислорода 1,5–1,7 молекул $\text{O}_3 \text{ на } 100 \text{ эВ}$ [84] (это соответствует 26,8–30,4 $\text{г } \text{O}_3 \text{ на кВт.ч}$).

При облучении жидкого кислорода получается стационарная концентрация 0,8% O_3 , а энергетический выход достигает 15 молекул на 100 эВ [85] (268 $\text{г } \text{O}_3 \text{ на кВт.ч}$). Конечно, следует иметь в виду, что приведенные энергетические выходы относятся к энергии, поглощенной системой, а не к общим затратам энергии, как это принято делать в других случаях, например при фотохимическом образовании озона. При радиоактивном распаде об общих затратах энергии не приходится говорить. Однако даже при учете только поглощенной энергии энергетические выходы, особенно из жидкого кислорода, получаются очень большие, что позволяет сделать важные выводы о механизме образования озона в этом случае.

Как показал С. Я. Пшежецкий [83, 84], такие большие энергетические выходы озона могут быть объяснены только, если принять, что в процессе образования озона основную роль играют возбужденные молекулы кислорода, что согласуется с результатами опытов Л. Анри с медленными электронами.

Электрохимическое. В процессах анодного окисления с участием молекулярного кислорода можно было бы ожидать больших энергетических выходов озона. Однако такие процессы не известны, и озон электрохимически получают при электролизе водных растворов некоторых электролитов, при этом источником кислорода служит вода. Дополнительные энергетические затраты на разложение воды

снижают теоретически возможный энергетический выход озона в равновесных электрохимических процессах до 186 г/кВт.ч.

На практике выход оказывается на много меньше, так что в этом отношении электрохимический метод не может конкурировать с получением озона в тихом электрическом разряде. Однако преимуществами электрохимического метода являются, во-первых, возможность непосредственного получения больших (свыше 10%) концентраций озона и, во-вторых, отсутствие окислов азота, которые всегда образуются при получении озона в электрическом разряде, если в исходном кислороде имелись примеси азота. Правда, при электрохимическом получении озона могут содержаться примеси водорода.

При определенных условиях преимуществом электрохимического метода может явиться также то, что отпадает необходимость в кислороде как исходном веществе и в применении высокого напряжения.

Озон образуется при электролизе водных растворов многих веществ-кислот, солей, оснований - и этому процессу было посвящены ранние работы по исследованию озона.

Лучшие результаты были получены при электролизе растворов серной и хлорной кислот [85]. Эффективность процесса зависит от ряда условий, из которых, в частности, следует отметить температуру, концентрацию электролита, плотность тока, материал и форму электродов.

Понижение температуры электролита и особенно электродов (специальное охлаждение) приводит к повышению концентрации и энергетического выхода озона. Так, понижение температуры с 14 до -67 °C при некоторых других условиях повышает концентрацию озона с 2 до 15 об.% и увеличивает энергетический выход примерно в 10 раз [86].

При увеличении концентрации серной кислоты концентрация и выход озона проходят через максимум, причем оптимальная концентрация кислоты зависит от других условий и, в частности, от плотности тока [87].

Для эффективного получения озона требуются значительные плотности анодного тока, что достигается применением анодов с малой поверхностью. Наиболее эффективны аноды из гладкой платины [88]. Для лабораторного получения озона электрохимическим методом с концентрацией 15-20% разработана специальная аппаратура [89].

Максимальный энергетический выход озона при электролизе растворов серной кислоты составляет 12 г O_3 на 1 кВт.ч [88]. При электролизе растворов хлорной кислоты при оптимальных условиях был получен озон с концентрацией 58 вес.% и энергетическим выходом 24 г O_3 /кВт.ч [90].

При химическом действии. Озон образуется при многих химических реакциях, при которых наблюдается выделение атомарного кислорода. Так, образование озона было замечено при окислении фосфора [91], реакция разложения кислородосодержащих солей [92], реакциях действия фтора на растворы солей [93] и т.д. Необходимо только иметь в виду, что во многих случаях образуется не озон, а вещества, по своим окислительным свойствам напоминающие озон (окислы азота, перекись водорода и т.д.).

6. Разложение озона

Озон образуется из молекулярного кислорода с поглощением теплоты, поэтому естественно ожидать, что он будет неустойчивым соединением во всех трех агрегатных состояниях. В действительности оказалось, что озон является инициирующим взрывчатым веществом, причем его чувствительность зависит от наличия примесей особенно органического происхождения.

Твердый озон. Твердый озон чрезвычайно чувствителен к взрыву, его свойства почти совершенно не изучены. Свойства жидкого и газообразного озона изучены более полно.

Жидкий озон. Жидкий озон также представляет собой инициирующее взрывчатое вещество, активирующееся при различных импульсных подрывах. В обзоре Г.И.Емельяновой и Б.В.Страхова [94] приведены данные о взрываемости и разложении жидкого и газообразного концентрированного озона. В.В.Ястребов и Н.И.Кобозев изучили взрываемость жидкого озона (90-95%) от теплового импульса и нашли, что жидкий озон взрывается при импульсах 10^{-3} кал/сек [95]. Разбавление озона кислородом сильно снижает взрывчатую чувствительность озона [96]. Безопасной концентрацией жидкого озона при температурах выше -180 °C считается 20 мол.% (27 вес%) [97]. Критический диаметр заряда жидкого озона составляет 0 - 15 мм и с увеличением весовой дозы растворителя экспоненциально растет. В заряде диаметром 20 мм детонация затухает при концентрации озона 37%.

В чистом жидком озоне скорость детонации достигает 7000 м/сек

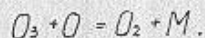
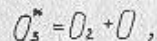
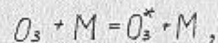
[98]. Несколько другие данные приведены в [99]. Однако вне воздействия жидкий озон может храниться без разложения в стеклянных и металлических сосудах [100].

Газообразный озон. По данным С.Торпа [8], разложение газообразного озона в зависимости от концентрации изменяется неравномерно. Он выделил четыре области разложения озона: 1) до 20% (вес.) озона - медленное, "нормальное"; 2) концентрация озона до 47% (вес.) - полусамостоятельное, когда взрыв, инициируемый в одном месте, не распространяется по всему объему; 3) от 48 до 54% (вес.) скорость разложения озона достигает взрывчатой величины, взрыв, возникший в одном месте, распространяется по всему объему; 4) свыше 54% (вес.) наступает детонация озона.

В.В.Страхов и В.П.Лебедев [101] определили нижний предел взрываемости озона в сосуде из фосфористой бронзы. Те же пределы были определены и другими авторами [102-104].

Обзор низкотемпературного разложения озона приведен в работе [105]. В этом обзоре рассмотрена кинетика разложения озона, обращено также внимание на наличие гетерогенных реакций, рассмотрено разложение озона в смесях с другими газами, непосредственно с ним не реагирующих.

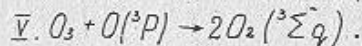
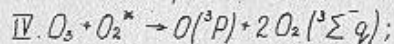
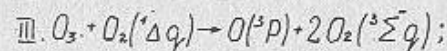
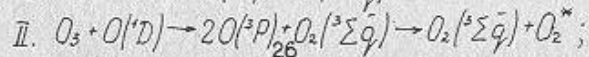
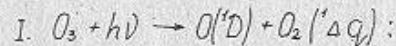
С.Бенсон [106] предложил механизм, который сводится к следующему:



По этому механизму были сделаны некоторые замечания [107], значительно упрощающие его, в частности исключая энергетические цепи.

Фотохимическое образование и разложение озона играет большую роль в атмосферных и стратосферных процессах. Эти вопросы рассматриваются в ряде книг [108, 109]. Фотолиз озона подробно рассмотрен в обзорной статье [110]. В статье главным образом идет речь о фотолизе озона в области длин волн от 200 до 360 нм.

Механизм фотолиза озона подробно рассматривается в работах [111-113] и уточнен в [114]:



Было изучено также действие инфракрасного лазерного излучения на озон [115].

7. Химические свойства озона

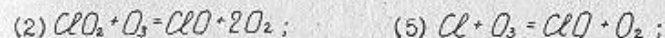
Химические свойства озона характеризуются двумя основными чертами: нестабильностью и сильным окислительным действием.

При небольших концентрациях и отсутствии каталитических примесей озон разрушается довольно медленно. При повышении температуры до 100-150 °C скорость разложения озона значительно возрастает, при 250 °C он распадается полностью.

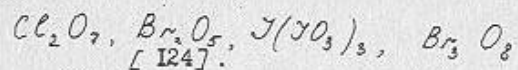
Механизм термического разложения озона, в котором могут участвовать и гомогенные стадии, сложен и зависит от внешних условий: температуры, давления, концентрации озона [116, 117].

Скорость разложения газообразного озона каталитически ускоряется добавлением некоторых газов: H_2 , Cl_2 , Br_2 , NO [118, 119].

При добавлении хлора распад озона значительно ускоряется [120, 121]. Термический распад озона при 100 °C с добавлением хлора ускоряется настолько, что уже сложно измерить скорость реакции. Механизм действия хлора представляется следующей цепью реакций [122, 123]:



В присутствии брома при температуре ниже 15 °C реакция идет медленно, на стенках сосуда образуется белый налет (Br_2O_3). При более высокой температуре в зависимости от концентрации веществ реакция протекает иногда даже со взрывом [120-123]. Кроме того, в газовой фазе образуются высшие окислы галогенов:

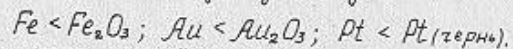
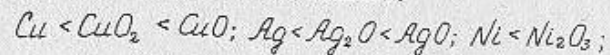


Оксиды азота также являются катализаторами термического распада озона. При 50 °C добавление небольших количеств NO почти не влияет на разложение озона, при 120 °C наблюдается значительное ускорение реакции, NO непрерывно окисляется до NO_2 и затем снова восстанавливается до NO . В присутствии N_2O , скорость реакции разложения озона также возрастает [125].

В условиях гетерогенных реакций скорость разложения озона увеличивается в присутствии таких катализаторов, как активированный уголь, металлы переменной валентности, оксиды металлов, перекиси и гидроперекиси.

На угле уже при комнатной температуре происходит быстрый распад озона до кислорода.

Присутствие железа, медных стружек, платиновой черни ускоряет разложение озона [126, 127]. Каталитическое разложение озона при наличии платины, палладия, рутения, родия, иридия исследовалось в ряде работ [128]. Озон каталитически разлагается в присутствии оксидов и перекисей Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Ag . Оксиды CuO, MnO_2 разлагают озон очень быстро при обычной температуре [129]. Исследования каталитических свойств оксидов и гидроокисей металлов I-IV группы, проведенные Г. Швабом [130], показали, что каталитическое действие оксидов усиливается при увеличении положительной валентности металла. Приводится следующий ряд каталитической активности:

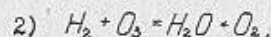
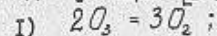


Озон — очень сильный окислитель. Озон окисляет большинство элементов до высших оксидов. Восстановительный потенциал озона (2,07 В в кислой среде) и сродство озона к электрону (2 эВ) очень высоки. В реакциях окисления по активности озон уступает только фтору, его оксидам и свободным радикалам.

Окислительное действие озона может проявляться по-разному: 1) окисление, в котором играет роль лишь один атом кислорода из молекулы озона; 2) окисление с участием всех трех атомов кислорода; 3) окисление с образованием соединений исходного вещества с молекулами озона (озонидов).

Озон при контакте с водой качественно не изменяется. При встряхивании озонкислородной смеси с водой разлагается до кислорода.

При обычных условиях озон не действует на водород и азот. Процесс окисления водорода озоном протекает при соответствующей активации водорода: платина, облучение. При облучении ультрафиолетовым светом смеси кислорода, озона, водорода параллельно протекают две реакции [131]:



При синтезе озона в тлеющем разряде из водяных паров было показано, что при взаимодействии атомов водорода с озоном образуется перекись водорода [132]; перекись водорода получается также при взаимодействии атомарного водорода и жидкого озона при 77 К [133].

В продуктах реакции присутствуют и высшие окислы H_2O_3, H_2O_4 , которые могут быть выделены при температуре жидкого азота [132, 134].

В 50-е годы было обнаружено, что озон при низкой температуре реагирует с азотом, но с малым выходом вследствие каталитического разложения озона [135]:



На элементарную серу озон не действует даже в присутствии воды. В этих условиях при взаимодействии озона с селеном образуется H_2SeO_4 .

При встряхивании озонсодержащего кислорода с угольным или графитовым порошком запах озона мгновенно исчезает. При действии озонкислородной смеси на сухой активированный уголь на поверхности угля образуются кислотные окислы: CO_2 — в небольшом количестве [136], C_4O_3, C_6O_3 [137].

Красный и белый фосфор дают с озоном окислы, а в присутствии влаги — кислоты H_3PO_3, H_3PO_4 . Мышьяк и сурьма также легко окисляются озоном уже при обычной температуре, в присутствии влаги образуются мышьяковая и сурьмяная кислоты.

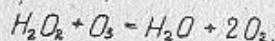
Влажный озон окисляет все металлы, за исключением золота и платины. Сухой озон не окисляет многие из металлов. Однако, как показали более поздние оптические исследования, сухой озон действует на полированные металлические поверхности металлов с образованием очень тонких окисных пленок [157]. Кадмий окисляется озоном уже при обычной температуре, никель окисляется

до Ni^{III} в воздухе, содержащем значительное количество озона, кобальт очень медленно окисляется озоном. На магний, цинк, алюминий, свинец, олово, железо, медь сухой озон при обычной температуре не действует, в присутствии паров воды образование окислов идет при обычной температуре. Озон при воздействии на ртуть разлагается, но заметного окисления ртути не наблюдается. Влажная ртуть при контакте с озонсодержащим кислородом покрывается слоем желто-красной окиси - Hg_2O , HgO [139].

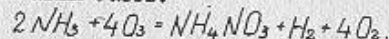
Серебро уже при обычной температуре быстро окисляется озонсодержащим кислородом до перекиси Ag_2O_2 , однако окисление влажным озоном идет значительно быстрее [140].

Ни сухой, ни влажный озон не действует на золото. При распылении золота в высокочастотном искровом разряде в смеси O_2 , O_3 образуется окись Au_2O_3 [141].

Озон реагирует с перекисью водорода как в газовой фазе, так и в растворе. Перекись водорода и озон взаимно окисляются и восстанавливаются до воды и кислорода:



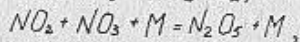
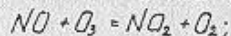
Аммиак окисляется озоном до нитрата аммония при реакции как сухих, так и влажных газов:



NO окисляется озоном до NO_2 :

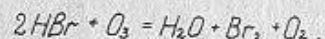


Реакция сопровождается хемилюминесценцией в видимой области [142, 143]. Скорость реакции взаимодействия NO_2 с O_3 очень велика, при этом образуется N_2O_5 [144]:



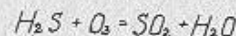
где M - любая частица.

Галоидоводороды реагируют с озоном с образованием воды и свободного галоида. Реакция O_3 с газообразным HCl при обычной температуре протекает медленно, в результате реакции образуется хлор и, возможно, также окислы хлора, которые, реагируя с водой, образуют кислоты. HBr при обычной температуре мгновенно реагирует с озоном и при определенных условиях со взрывом:

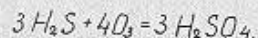
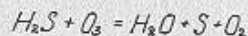


Небольшие количества озона реагируют с HJ с выделением йода, большие же количества озона окисляют HJ до воды и HJO_2 .

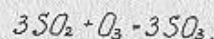
Реакция между озоном и H_2S в газовой фазе при комнатной температуре протекает с образованием воды и окиси серы [145].



В присутствии воды окисление идет сначала до серы, которая затем окисляется до серной кислоты:



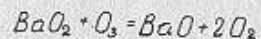
Реакция двуокиси серы с озоном в газовой фазе при взаимодействии сухих газов идет только в присутствии катализаторов [146, 147]:



Причем, окисление двуокиси серы относится ко второму типу реакции, когда все три атома кислорода участвуют в реакции. В присутствии воды происходит очень быстрое окисление SO_2 до серной кислоты. В водном растворе окисление SO_2 озоном протекает по цепному механизму. В качестве промежуточных продуктов образуются надсерная кислота $H_2S_2O_8$ и кислота H_2SO_5 [148].

PH_3 при комнатной температуре очень быстро разлагается озоном с образованием воды и фосфора. P_2O_5 озоном дальше не окисляется, причем P_2O_5 очень сильно разлагает озон.

Озон также реагирует и со многими соединениями металлов. Многие окислы металлов окисляются озоном до высших окислов, кислот или перекисей. Низшие окислы свинца, марганца, никеля, кобальта, серебра при обычной температуре при контакте с O_3 окисляются до перекисей. MnO_2 катализирует процесс разложения озона. Перекиси натрия, калия, бария разлагают озон до кислорода и переходят в окиси:

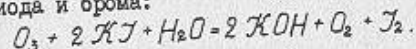


Гидроокиси металлов $Pb(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ окисляются озоном до перекисей [149]. Растворы KOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ разлагают озон.

В отсутствие воды озон не действует на очень многие неорганические соли. В присутствии же влаги, а особенно в водных

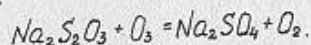
растворах, они окисляются до высших окисных форм.

При отсутствии воды озон почти не взаимодействует с KJ и KBr . На нейтральные растворы озон действует медленно. В щелочном растворе окисление частично идет до IO_3^- . В кислом растворе реакция протекает с большей скоростью и идет с выделением свободного иода и брома:



Растворы ZnI_2 , FeI_2 окисляются с выделением иода и образованием гидроокисей.

На сухие сульфиды металлов озон не действует. В присутствии влаги или в водных растворах K_2S , PbS , ZnS окисляются до сульфатов. Озон полностью связывается при пропускании его над сухим $Na_2S_2O_3$ [150]:

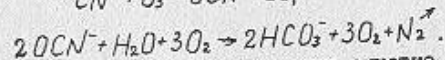
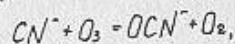


Азотистая кислота и нитриты окисляются озоном до азотной кислоты и нитратов, в сухом же состоянии HNO_2 не взаимодействует с озоном.

Ацетат свинца окисляется озоном до PbO_2 , но реакция идет только в присутствии воды.

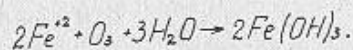
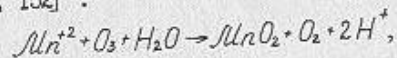
Многие другие неорганические соли также окисляются озоном: растворы солей хромовой кислоты превращаются в хромовую кислоту, ионы PO_2^{3-} , PO_3^{3-} окисляются до PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} в щелочных растворах окисляются до ионов SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , AsO_3^{3-} образует AsO_4^{3-} .

Окисление цианидов озоном протекает в две стадии [151]

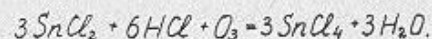


Эта реакция имеет практическое значение при очистке сточных вод.

Окисление озоном соединений железа (II) и марганца (II) используют для очистки воды, при этом $Fe(II)$ окисляется до $Fe(III)$, $Mn(II)$ — до $Mn(IV)$, в кислых растворах окисление может идти до $Mn(VII)$ [151, 152]:



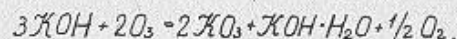
$SnCl_2$ легко окисляется до $SnCl_4$ в присутствии соляной кислоты, причем этот процесс можно отнести ко второй группе реакций [153]:



Благодаря высокой окислительной способности озона некоторые трансурановые элементы были окислены озоном в семивалентное состояние, хотя обычное их высшее валентное состояние равно шести [154, 155].

К третьей группе реакций с озоном относится образование озонидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Озониды щелочных металлов получают при действии озонкислородной смеси на сухие гидроокиси при температуре ниже 273 К:



Озониды обладают парамагнитными свойствами благодаря наличию иона O_3^- . Озониды K и Ca относительно стабильны при комнатной температуре. Озониды представляют большой практический интерес и в последние годы довольно хорошо изучены [156–159].

Озон очень энергично реагирует с органическими соединениями. Наиболее интересно его присоединение по двойным связям с образованием озонидов. Реакция идет, как в газовой фазе, так и в растворе.

Озон реагирует с ароматическими соединениями: бензолом, ксилолами, нафталином, фенантроном, хинолином и др., при этом реакция идет как с разрушением, так и без разрушения ароматического ядра. Он вступает в реакцию по двойным связям с образованием озонидов ароматических соединений. Озониды ароматических соединений не растворимы и исключительно взрывчаты.

Взаимодействие озона с фенолами идет с образованием малотоксичных производных альдегидов и кислот и соединений с нарушенным ароматическим ядром (типа хинолина).

Озон активно реагирует с полимерными материалами, вызывая их деструкцию.

Реакциям озона с органическими соединениями посвящена книга С.Д.Разумовского, Г.Е.Заикова [29], поэтому мы не будем здесь приводить эти реакции.

В книге, вышедшей в Венгрии в 1985 г. [160], приведены довольно полные сведения об озоне, особенно о его физико-химических свойствах, анализе и применении.

8. Токсические свойства озона

Широкое применение озона в самых различных областях промышленности, загрязнение атмосферы крупных промышленных городов, увеличение потолка полетов турбореактивных самолетов, вызвало необходимость изучения биологического действия на организм различных концентраций озона. Исследования биологов, гигиенистов, санитарных врачей направлено на установление признаков и степени отравления озоном, а также на обоснование норм его допустимого содержания в производственных помещениях и в атмосферном воздухе.

Вопрос о токсичности озона широко освещен в литературе. Большинство исследователей [161-166] придерживаются мнения, что озон как в больших, так и в малых концентрациях при длительном воздействии оказывает токсическое действие. Концентрация озона 1 - 10 мг/м³ вызывает изменения в живом организме. Вместе с тем, отдельные авторы считают его малотоксичным [167].

Основные данные о токсичности озона были получены на основании исследований, проводимых с животными. Имеющиеся в литературе данные о влиянии озона на организм животных свидетельствуют о поражении тех же систем, что и у человека [161, 163, 165]. Проведенные опыты на животных показали, что гибель мышей и крыс зависит от концентрации озона и длительности его воздействия.

При высоких концентрациях озона у животных наблюдается значительное поражение дыхательных органов, носящее необратимый характер. При исследовании органов животных, подвергнутых действию озона в дозах 6 - 10 мг/м³, обнаружено наличие резких сосудистых расстройств во всех органах, изменения в легких, в печени. Летальная доза для мышей и крыс (LD₅₀ при четырехчасовом воздействии) соответствует концентрации озона 12 мг/м³ [163], что примерно в 12 раз меньше соответствующей величины для фосфина. В реакции животных на действие озона отмечена одна особенность: животные привыкают к озону, вырабатывается иммунитет. Так, после четырех-шестичасового пребывания в атмосфере, содержащей 2 мг/м³ озона, мыши приобретают способность в течение четырех-шести недель переносить концентрации озона больше LD₅₀.

Проведенные опыты на животных показали также, что по мере снижения концентрации озона время появления признаков отравления заметно увеличивается [163-165]. Физиологическое воздействие озона прямо пропорционально концентрации озона, умноженной

на время экспозиции. Токсическое действие газа значительно ослабляется при его прерывистом действии по сравнению с непрерывным.

Очень важным является изучение действия на организм человека сравнительно невысоких концентраций озона, встречающихся в атмосферном воздухе. Многие исследователи определили порог биологического действия озона, т.е. самые незначительные отклонения, возникающие под действием этого газа. Было найдено, что минимально ощутимая по запаху концентрация озона для человека равна 0,015 мг/м³. Озон обладает резким раздражающим запахом, который ощущается при концентрациях, значительно меньших предельно допустимой, что снижает, но не устраняет опасность отравления озоном. При концентрации 0,15 мг/м³ озон оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Длительное пребывание людей в атмосфере, содержащей 0,2 мг/м³ озона, может вызвать головные боли, а также раздражение глаз. Иными словами, концентрацию 0,2 мг/м³ можно считать предельно допустимой.

По результатам исследований различных авторов [161 - 165] действие озона на человека в зависимости от дозы может быть представлено по следующей схеме:

- при концентрации от 0,02 до 0,1 мг/м³: ощутимый запах;
- 0,1-0,2 мг/м³: вызывает раздражение носа и горла, сухость слизистой верхних дыхательных путей;
- 2 мг/м³: воздействие свыше 30 мин может вызвать усталость и головную боль;
- при концентрации 4 мг/м³: через 5 минут наступает кашель, ожог горла, через 20 минут более сильное раздражение;
- в диапазоне 0,4-1 мг/м³: изменение некоторых параметров зрения; снижение остроты зрения;
- в диапазоне концентраций 2-20 мг/м³: при концентрации 2-15 мг/м³ наблюдаются раздражения дыхательных путей, кашель, рвота, головная боль, головокружение, сильная усталость, возможен резкий упадок сердечной деятельности. При воздействии 15-20 мг/м³ озона развивается отек легких.

В работе [161] приводятся данные по обследованию людей, работающих в помещениях с повышенным содержанием озона (0,1-2 мг/м³). В ней отмечено раздражающее действие озона на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, нарушение нервной, сердечно-сосудистой и кроветворной систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schönbein C.F. // Pogg. Ann. 1840. Bd. 50. S. 616.
2. De Larive, de Maignac C. // C. r. 1845. Bd. 20. S. 1291.
3. Soret J.L. // C. r. 1865. Bd. 61. S. 941; Ann. Chim. Phys. 1865. Bd. 7. S. 113; Lieb. Ann. 1866. Bd. 138. S. 45.
4. Soret J.L. // Lieb. Ann. 1867. Suppl. Bd. 5. S. 148; Pogg. Ann. 1867. Bd. 132. S. 165; C. r. 1867. Bd. 64. S. 904.
5. Thorp C.E. // News Edit. Ann. Chem. Soc. 1941. Vol. 19. P. 686.
6. Jenkins A.C., Birdsall C.M. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. P. 1158.
7. Streng A.G., Grossie A.V. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 805.
8. Thorp C.E. // Bibliography of ozon technology. Chicago. 1955. Vol. 2.
9. Laine P. // Ann. Phys. 1935. (17). Bd. 3. S. 461.
10. Bray W.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 82.
11. Beattie J.A., Art C.M. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. P. 441.
12. Brabets B.J. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 1212.
13. Kelley K.K. // Bl. Bur. Mines. 1936. N 394. S. 24, 41.
14. Sprecht G.M. // Z. ang. Math. Phys. 1950. Bd. 1. S. 138.
15. Herch C.K. // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1268.
16. Cuthberston C., Cuthberston M. // Phil. Trans. 1913. Vol. A 213. P. 1.
17. Olszewski C. // Phil. Mag. 1899. (57). Bd. 39. S. 188.
18. Latimer W.M. The oxidation states of the ozon and their potentials in aqueous solution. N.Y. 1952. P. 46, 345.
19. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Frankfurt am Main. Sauerstoff. 1960, N 3. S. 1139-1146.
20. Riesefeld E.H., Schwab G.M. // Z. Physik. 1922. Bd. 11. S. 12.
21. Brown C., Herch C.K., Berger A.W. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. P. 103.
22. Hughes R.H. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 24. P. 139.
23. Shond Ir.W., Spurr R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. Vol. 65. S. 179.

24. Klein M.J., Cleveland F.F., Meister A.G. // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 1068.
25. Trambarulo R., Ghosh N.S., Burrus G.H., Gordy W. // J. Chem. Phys. 1953. Bd. 21. S. 959.
26. Muschlits E.E. // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60. P. 681; Heron J.T. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 24. P. 1266.
27. Inn E.C., Tanasa J. // J. Opt. Soc. Amer. 1953. Vol. 43. P. 870.
28. Vigroux B. // Ann. Physique. 1953. Bd. 8. S. 709.
29. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими веществами. М. 1974.
30. Brown S., Berger A.W., Herch C.K. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. P. 103, 1840; Jenkins A.C., Paolo V.L., Birdsall C.M. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. P. 2049.
31. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1971. С. 686.
32. Malifer M. // Compt. Rend. 1894. Bd. 119. S. 951.
33. Коган В.Е., Фридман В.Н., Кофаров В.В. Справочник по растворимости. М., 1961. Кн. I. Т. I.
34. Moufang E. // Wochschr. Brau. 1912. Bd. 28. S. 434.
35. Каштанов Л.И., Олещук О.И. // Ж. общ. хим. 1937. Т. 7. С. 839.
36. Briner E., Perrottet E. // Helv. Chim. Acta. 1939. Т. 22. P. 585.
37. Fischer F., Tropisch H. // Chem. Ber. 1917. Bd. 50. S. 768.
38. Handbook of chemistry and physics. Ohio. 1955. Vol. 2. P. 1606.
39. Briner E., Perrottet E. // Helv. Chim. Acta. 1939. Т. 22. P. 397.
40. Kawamura P. // J. Chem. Soc. Jap. 1932. Vol. 55. P. 783.
41. Kawamura P. // J. Chem. Soc. Jap. 1933. Vol. 54. P. 553.
42. Boer H., Sixma F.L. // Rec. Trav. Chim. 1951. Vol. 70. P. 1005.
43. Wartenberg H.V., Podjaski G.V. // Z. Anorg. Ch. 1925. Bd. 148. S. 391.

44. Токарева С.А., Вольнов И.И. // Усп. хим. 1967. Т. 36. С. 686.
45. Briner E., Lachmann A. // *Helv. Chim. Acta*. 1943. Т. 26. Р. 346.
46. Fischer F., Braeschmer P. // *Ber.* 1906. Bd. 39. S. 940.
47. Егорова Г.В., Попович М.П., Филиппов Ю.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1969. № 4. С. 107.
48. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М. 1962. Т. II.
49. Cassel L.S. // *J. Chem. Phys.* 1933. Vol. 1. P. 414.
Briner E., Suez B., Rod E. // *Helv. Chim. Acta*. 1935. Т. 8. Р. 1468.
50. Филиппов Ю.В. // Неорганические перекисные соединения. 1975. С. 158.
51. Fischer F., Marx H. // *Ber.* 1906. Bd. 39. S. 2557.
52. Fischer F., Marx H. // *Ber.* 1907. Bd. 40. S. 443.
53. Stokes C.S., Streg L.A. // *Product Research and Development*. 1965. Vol. 4. P. 36.
54. Скадченко О.Е., Вендиллов В.П., Филиппов Ю.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1972. № 5. С. 594.
55. Вендилло В.П., Русанюк В.Н., Скадченко О.Е. и др. // Деп. ВНИИТИ. № 24 от 9 января 1974 г.
56. Briner E. // *Bul. Soc. Chim.* 1948. Bd. 1948. S. 1.
57. Wingham W.E., Noyes W.A. // *J. Amer. Soc.* 1930. Vol. 52. P. 559.
58. Smith H.A., Narvaynik A. // *J. Amer. Soc.* 1940. Vol. 62. P. 385.
59. Warburg E. // *Ztschr. Elektrochem.* 1920. Bd. 26. S. 56.
60. Wingham W.E., Noyes W.A. // *Rev. Mod. Phys.* 1933. Bd. 5. S. 280.
61. Volman D.H. // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 2086.
62. Warburg E. // *Jahrb. Rad. v. El.* 1909. Vol. 6. P. 181.
63. Boutaric A. // *Rev. Chim. Ind.* 1930. Vol. 39. P. 66.
64. Briner A., Spreter V., Kovaliv B. // *Bul. Soc. Chim. Belg.* 1953. Vol. 62. P. 55.
65. Senkus M. // *Canad. J. Res.* 1937. Vol. B 15. P. 525.
66. Hunt J.K. // *J. Amer. Soc.* 1929. Vol. 51. P. 30.
67. Brewer A.K., Westhaver J.W. // *J. Phys. Chem.* 1930. Vol. 34. P. 1280.
68. Warner E.N. // *Phys. Rev.* 1916. Bd. 8. S. 285.

69. Anderegg F.O. // *J. Amer. Soc.* 1917. Vol. 39. P. 2581.
70. Anderegg F.O. // *Pr. Ind. Acad. Sci.* 1921. Vol. 8. p. 157.
71. Anderegg F.O., Bowers E.H. // *Pr. Ind. Acad. Sci.* 1922. Vol. 9. P. 181.
72. Thode H.G., Grubb A.C. // *Trans. Electrochem. Soc.* 1933. Vol. 63. P. 401.
73. Goltman R.W., Mac-Person H.G. // *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 1938. Vol. 20. P. 465.
74. Briner E., Desbaillets J., Höfer H. // *Helv. Chim. Acta*. 1940. Т. 23. Р. 323.
75. Городецкий Г.А. // Журн. физ. хим. 1939. Т. 12. С. 1637.
76. Kondes E., Namura Y. // *Sci. Rep. Res. Inst. Tōkoku Univ.* 1953. Vol. A 5. P. 1.
77. Glockler G., Wilson J.L. // *J. Amer. Soc.* 1932. Vol. 54. P. 4544.
78. Wansbrough A., Jones O.H. // *Pr. Roy. Soc.* 1930. Vol. A 127. P. 530.
79. Ненгу L.A.M. // *Bl. Soc. Chim. Belg.* 1931. Vol. 40. P. 339.
80. Krüger F., Zickermann C. // *Ztschr. Phys.* 1936. Bd. 99. S. 4281.
81. Krüger F., Utesch O. // *Ann. Phys.* 1925. Bd. (4) 78. S. 113.
82. Margschal A.L. // *J. Amer. Soc.* 1928. Vol. 50. P. 3178.
83. Пшежецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. М., 1962.
84. Бущев Н.А., Пшежецкий С.Я., Мясников И.А. Действие ионизирующих излучений на органические и неорганические системы. М. 1958. С. 129. 132.
85. Герович М.А., Каганович Р.И., Мезинов Ю.А. и др. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 1402.
86. Briner E., Halfelli R., Paillard H. // *Helv. Chim. Acta*. 1937. Т. 20. Р. 1510.
87. Fischer F., Massenot K. // *Ztschr. Anorg. Ch.* 1907. Bd. 52. S. 202.
88. Briner E., Yalda A. // *Helv. Chim. Acta*. 1941. Т. 24. Р. 1328.
89. Боер Н. // *Rec. Trav. Chim.* 1951. Vol. 70. P. 1020.

90. Lash E.I., Korybuck R.D., Putman G.L. // J. Electrochem. Soc. 1951. Vol. 98. P. 134.
91. Schönbein C.F. Über die Erzeugung des Ozons auf Chemischen Wege. Basel, 1844. S. 29.
92. Thiesen P.A., Schütze H. // Ztschr. Anorg. Ch. 1940. Bd. 243. S. 32; Schütze H., Schütze J. // Ztschr. Anorg. Ch. 1940. Bd. 245. S. 59.
93. Briner E., Tolun R. // Helv. Chim. Acta. 1948. T. 31. P. 937.
94. Емельянова Г.И., Страхов В.В. // Современные проблемы физической химии. М., 1968. Т. 2. С. 149.
95. Ястребов В.В., Кобзев Н.И. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 649.
96. Ястребов В.В., Пицхелаури Е.Н., Кобзев Н.И. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 1209.
97. Cokk G.A., Spadinger E., Kiffner A.D. et al. // Industr. and Engin. Chem. 1956. Vol. 48. P. 776.
98. Грибова Е.И., Каменецкая С.А., Панкратов А.В. и др. // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 1395.
99. Miller Riley O. // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1054.
100. Лампеск J. // J. Chem. and Engin. Data. 1960. Vol. 5. P. 433.
101. Страхов В.В., Лебедев В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1961. № 4. С. 31.
102. Ястребов В.В., Кобзев Н.И. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 1701.
103. Каменецкая С.А., Пшежецкий С.Я. // Журн. фи. хим. 1958. Т. 32. С. 1122.
104. Пшежецкий С.Я., Морозов Н.М., Камее не цкая С.А. и др. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 2309.
105. Попович М.П., Егорова Г.В., Филиппов Д.В. // Журн. физ. хим. 1965. Т. 39. С. 273.
106. Бенсон С. Основы химической кинетики. М., 1964.
107. Егорова Г.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н., Филиппов Д.В. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1983. Т. 24. С. 142.
108. Филиппов Д.В., Вобликова В.А. Озонный щит Земли. М., 1980.
109. Хргиан А.И. Физика атмосферного озона. Л., 1973.

110. Попович М.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. С. 219.
111. Тимофеев В.В., Тверитинова Е.А., Попович М.П. и др. // Журн. физ.хим. 1983. Т. 57. с. 2042.
112. Elliengier G., Gastellano E., Schumacher H.I. // Ztschr. Phys. Chem. 1971. Bd. 40. S. 240.
113. Lissi E., Heicklen J. // J. Photochem. 1972. Vol. 1. P. 39.
114. Arnold I., Comes P. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 47. P. 125.
115. Литнев Ю.Н., Попович М.П., Шишнев В.И. и др. // Журн. физ. хим. 1979. Т. 53, № II. С. 2974.
116. Schumacher H.I. // Pr. Roy. Soc. 1935. Bd. A 150. P. 220.
117. Интезарова Е.И., Кондратьев В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 2240.
118. Griffith R.O., Keown A.Mc. // Ztschr. Phys. Chem. 1926. Bd. 120. S. 234.
119. Lewis B. // J. Amer. Soc. 1933. Vol. 55. P. 4001.
120. Schumacher H.I. // Trans. Electrochem. Soc. 1937. Vol. 71. P. 409.
121. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1968.
122. Szabo Z.G. // J. Chem. Soc. 1950. P. 1356.
123. Benson S.W., Axworthy A.E. // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 26. P. 1718.
124. Schumacher H.I. // Ztschr. Phys. Chem. 1957. Bd. 13. S. 353.
125. Johnston H.S. // J. Amer. Soc. 1951. Vol. 73. P. 4542.
126. Riesenfeld E.H., Schwab G.M. // Ber. 1922. Bd. 55. S. 2088.
127. Edgar I., Paneth F.A. // J. Chem. Soc. 1941. P. 511.
128. Monchot W., Kampsculte W. // Ber. 1907. Bd. 40. S. 2891.
129. Strytt P.J. // Pr. Roy. Soc. 1912. Vol. A. 87. P. 302.
130. Schwab G.M., Hartman C.Z. // Ztschr. Phys. Chem. 1956. Bd. 6. S. 72.
131. Groth W., Harteck P. // Ztschr. Electrochem. 1938. Bd. 44. S. 621.

132. Кобозев Н.И., Скороходов И.И., Некрасов Л.И. // Журн. физ. хим. 1937. Т. 31. С. 1843.
133. McGee H.A. // Ind. Eng. Chem. 1964. Vol. 9. P. 1.
134. Некрасов Л.И., Ягодковская Т.В., Климушкин Н.Р. Химическая физика низкотемпературной плазмы. М., 1970.
135. Demtro W.B., Davidson N. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 5874.
136. Емельянова Г.И., Атякшева Л.Ф., Трезлазова Т.И. Тез. II Всесоюз. междуз. конф. по озону. М., 1977. С. 12.
137. Брунс Б., Пышов В. // Журн. физ. хим. 1931. Т. 2. С. 247.
138. Trost L., Höverstad T. // Trans. Faraday Soc. 1934. Vol. 30. P. 1120.
139. Ahtoroff von. A. // J. Pr. Ch. 1908. Vol. 77. P. 273.
140. Jirsa P., Jelinek J. // Ztschr. Anorg. Ch. 1926. Bd. 158. S. 61.
141. Thiesen P.A., Schütze H. // Ztschr. Anorg. Ch. 1940. Bd. 243. S. 32, 59.
142. Gough P.W., Trush B.A. // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63. P. 915.
143. Redpath A.E., Menzinger M. // Canad. J. Chem. 1971. Vol. 49. P. 3063.
144. Johnston H.S. // J. Amer. Soc. 1951. Vol. 73. P. 4642.
145. Cadle K.D., Ledford M. // Air and water Pollution. 1966. Vol. 10. P. 25.
146. Боресков Г.К. // Кин. и кат. 1971. Т. 12. С. 137.
147. Cox R.A., Penkett S.A. // Nature. 1971. Vol. 230. P. 321.
148. Васильев С.С., Каштанов Л.И., Кастромская Т.Л. // Журн. физ. хим. 1937. Т. 10. С. 330.
149. Veason S. // J. Ann. Chem. 1947. Vol. 2. P. 527.
150. Griner E., Biederman H. // Helv. Chim. Acta. 1932. Т. 15. P. 1227.
151. Кожин В.Ф., Кожин И.В. Установка для озонирования воды. М., 1974.
152. "Дегремон". Технические записки по проблеме воды. М., 1983. С. 648-651.

153. Griner E., Veason V. // Helv. Chim. Acta. 1936. Т. 19. P. 367.
154. Спицин В.И., Крот Н.Н., Мефодьева М.П. и др. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. С. 128.
155. Шашуков Е.А., Козлов А.А. // Радиохимия. 1970. Т. 12. С. 237.
156. Вольнов И.И. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. М., 1964.
157. Вольнов И.И., Токарева С.А. // Тез. II Всесоюз. междуз. конф. по озону. М., 1977. С. 3.
158. Wallenberg N.-G. // Progr. Inorg. Chem. 1962. Vol. 4. P. 125.
159. Petroselli A.W., Chiarenzelli R.V. // J. Chem. Educ. 1962. Vol. 39, N 11. P. 557.
160. Horvath M., Bilitsky L., Hütthner J. Ozon. Acad. mial Kiado. Budapest, 1985.
161. Городинский С.М. // Гигиен. и санитар. 1955, № 2, С. 28.
162. Лазарев Н.В. Химические вредные вещества и промышленности. М., Л., 1954.
163. Stokinger H.E. // Arch. Environment. Health. 1965. Vol. 10, N 5, P. 719 - 731.
164. Stokinger H.E., Coffin D.L. Air Pollution. N.Y.;L. 1968. P. 446.
165. Печеникова Е.В. Гигиеническая оценка озона как основного компонента загрязнения атмосферного воздуха: Автореф. дис. канд. мед. наук. М., 1978.
166. Невская А.И., Кочеткова Т.А. // Гигиен. тр. и проф. заболев. 1961, № 2. С. 20.
167. Tieness Clinton H. // Calif. Mnd. 1957. Vol. 87, N 3. P. 135.
168. Невская А.И. // Сб. Промтоксикология. М., 1960. С. 277-280.
169. Кудрявцева О.Ф. // Гигиен. тр. и проф. заболев. 1963, № 6. С. 52.

I. Конструкции озонаторов

Первый озонатор был предложен Сименсом еще в 1857 г. [1]. С тех пор основной принцип конструкции озонаторов не изменился. Он заключается в том, что в озонаторе имеется диэлектрический слой, или, как его часто называют, барьер, который стабилизирует разрядный ток и придает разряду равномерный характер. Наличие диэлектрического барьера обуславливает питание озонатора переменным электрическим током. В качестве диэлектрика при изготовлении озонаторов обычно применяют стекло. По числу диэлектрических барьеров озонаторы можно разделить на два типа: одни имеют два диэлектрических барьера (цельностеклянные), разряд в них происходит между двумя диэлектриками; у других озонаторов один диэлектрический барьер. В этом случае в качестве второго электрода используются металлы (алюминий, нержавеющая сталь). Такие озонаторы были впервые предложены Е. Броухом [2]. Разряд в них происходит между металлической и диэлектрической поверхностями. Иногда диэлектрический слой помещают в середине разрядного промежутка.

По форме электродов различают трубчатые и пластинчатые озонаторы [3]. Для работы озонаторов это различие не принципиально, хотя в последнем случае бывает труднее избежать некоторых краевых эффектов.

Наиболее широко применяются трубчатые озонаторы, которые состоят из пакета трубчатых электродов, размещенных в общем цилиндрическом корпусе. Электродами низкого напряжения являются цилиндры из нержавеющей стали, омываемые охлаждающей водой. Внутри каждого металлического цилиндра находится стеклянная трубка меньшего диаметра, на поверхность которой нанесен проводящий слой графита или алюминия. При продувании воздуха или кислорода через разрядный промежуток, образованный металлическим электродом и диэлектриком, и при подаче к электродам переменного тока высокого напряжения (8 - 20 кВ) возникает разряд и образуется озон [4].

Иногда, особенно в патентной литературе, можно встретить описание других конструкций озонаторов. Например, предлагались озонаторы с шероховатыми или вращающимися металлическими электродами, но они не нашли практического применения.

Большое значение для работы озонаторов, особенно на повышенных звуковых частотах, имеет охлаждение электродов. Озонаторы с неохлаждаемыми электродами менее эффективны, но все же они находят широкое применение, так как более просты по конструкции. Удобны и надежны в работе озонаторы, разработанные в лаборатории катализа и газовой электрохимии МГУ [5].

Цельностеклянный озонатор (рис. II.1а) представляет собой две коаксиально расположенные стеклянные трубки, в промежутке между которыми (разрядный промежуток) происходит разряд. Внешняя трубка (электрод) снабжена специальной рубашкой для охлаждения водой. Внутренняя трубка (электрод) охлаждается потоком воды внутри трубки. Вода служит также достаточно хорошим проводником электрического тока, поэтому трубки не имеют никаких специальных металлических обкладок.

Электрический ток подводится к озонатору по медным проволокам, введенным во внутреннюю трубку и охлаждающую рубашку внешнего электрода. Проточное охлаждение электродов является существенным преимуществом озонатора данной конструкции, так как обеспечивает его надежную и устойчивую работу. Вода для охлаждения внутреннего электрода, находящегося под высоким напряжением, поступает через специальные спирали из стеклянных трубок. Эти спирали создают электрическое сопротивление, препятствующее утечке электрического тока через охлаждающую озонатор воду.

При изучении работы озонаторов с различными разрядными промежутками применялся озонатор со сменным внутренним электродом, который вставлялся в него на шлифе (рис. II.1б) [6].

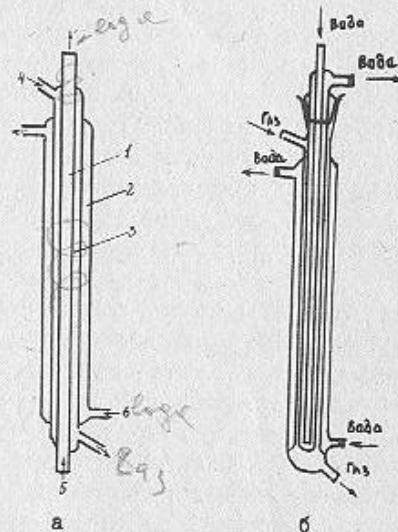


Рис. II.1 а, б.

а. Цельностеклянный озонатор.

б. Озонатор с различными разрядными промежутками

При работе с повышенными давлениями обычно употребляется озонатор, аналогичный описанному Н.И.Кобозевым, И.А.Семюхиным и Е.Н.Пирхелаури [7].

Если лабораторные озонаторы из стекла достаточно надежны и удобны, то этого нельзя сказать о промышленных озонаторах со стеклянными диэлектриками. Стекло является плохим конструктивным материалом, поэтому промышленные озонаторы с использованием стекла в качестве диэлектрика либо очень сложны, либо несовершенны. Низкочастотные озонаторы со стеклянными диэлектриками громоздки и требуют для своего изготовления больших количеств цветных металлов (латуни, алюминия, нержавеющей стали). Расход этих материалов можно характеризовать весом озонатора, отнесенным к его производительности. В лучших образцах низкочастотных озонаторов их вес достигает 500 кг на 7 кг озона в час. Эти недостатки можно устранить, применяя в качестве диэлектрика вместо стекла другие материалы.

В качестве диэлектрика были предложены пластмассы [8]. Многие виды пластмасс обладают достаточной химической стойкостью, электрической прочностью и в то же время имеют хорошие конструктивные данные, в частности, подвергаются многим видам технологической обработки.

В качестве примера был изготовлен и испытан озонатор из винилпласта. Изучение работы озонатора показало, что он не уступает по эффективности лучшим цельностеклянным образцам. Энергетический выход озона при низких концентрациях достигал 200 г/кв.ч. К сожалению, при работе на повышенных частотах озонаторы из винилпласта оказались недостаточно надежны.

Указания на возможность использования винилпласта для изготовления озонаторов имеются также и в зарубежной патентной литературе [9].

Очень перспективным оказалось применение в озонаторах стеклоэмалей. Вопрос о их применении в качестве диэлектрического барьера в озонаторах в основном освещен в патентной литературе. В озонаторах Э.Хакенджойса [10], предназначенном для синтеза озона при высоком давлении, наряду со стеклом, кварцем, керамикой в качестве диэлектрика предлагается использовать эмаль.

Особое внимание исследованию и применению эмалей в озонаторах начали уделять в последние 10-15 лет. Так, в многочисленных патентах Ф.Лоудера [11] описываются метод и аппарат промышленного получения озона в генераторах с коронным разрядом.

По описаниям, приведенным в патентах, генератор озона включает несколько ячеек, каждая из которых содержит пару плоских, параллельных, пространственно-разделенных электродов, причем хотя бы один из металлических электродов должен иметь диэлектрическое покрытие из огнеупорной фарфоровой эмали. В патентах приводится состав эмали и описывается способ нанесения эмали на металл. Автор метода утверждает необходимость применения тонких, прочных эмалевых диэлектрических покрытий для увеличения полезной мощности разряда. Предпочтительно иметь толщину покрытия менее 1 мм, диэлектрическую проницаемость - не менее 5 - 10.

Для получения озона применяется сухой воздух или кислород. Давление в ячейке может быть выше или ниже атмосферного.

Для увеличения мощности и производительности озонатора Ф. Лоудер вначале увеличивает частоту питающего тока от 60 до 2000 Гц. В работах же последних лет повышается частота питающего тока до 5000-10000 Гц.

Как следует из данных, приведенных Ф.Лоудером, с увеличением частоты до 10 кГц, производительность озонатора возрастает от 18 до 450 г/час озона, а энергозатраты снижаются до 2,2 кВт.ч/кг озона.

Изучение влияния характеристик диэлектрика на разряд в озонаторе, исследование некоторых электрических характеристик стеклоэмалей и особенности их работы в озонаторе, исследование влияния частоты питающего напряжения до 2000 Гц на выход озона для ряда стеклоэмалей проведены М.В.Соколовой [12-14].

В патентах Д.М.Емельянова, М.Ф.Емельянова [15] рассматривается высокочастотный трубчатый озонатор, включающий несколько озонирующих элементов, состоящих из низковольтного и высоковольтного электродов. Наружная поверхность высоковольтного электрода и внутренняя поверхность низковольтного электрода имеют покрытие из силикатной эмали. Электрический разряд осуществляется в разрядном промежутке между слоями диэлектрика. В озонаторе осуществляется проточное водяное охлаждение обоих электродов.

Недостатком данного озонатора является сложность конструкции электродов, что затрудняет нанесения эмали на электрод; сложна также замена вышедшего из строя высоковольтного электрода, трудно осуществляется центровка высоковольтного и низковольтного электродов относительно друг друга.

В патентах Д.В.Филипова, В.П.Вендильо, Н.А.Окса [17]

представлен высокочастотный озонатор с одним или несколькими озонирующими элементами. Высокочастотный озонатор состоит из цилиндрического корпуса с рубашкой для охлаждения низковольтного электрода, в котором коаксиально размещены два электрода - низковольтный и высоковольтный, между их поверхностями образована разрядная зона. Конструкция высоковольтного электрода предусматривает простой его демонтаж для профилактического осмотра и замены. Высоковольтный электрод выполнен в виде металлической трубы с покрытием из стекломали на внешней, обращенной к разрядной зоне, поверхности. Оба электрода интенсивно охлаждаются потоком воды.

Озонатор снабжен простым и надежным центрирующим устройством. Более подробно конструкция озонатора будет описана ниже.

Питание озонаторов осуществляется током повышенной частоты до 10 000 Гц.

Держинским филиалом ЛенНИИхиммаш разработан и испытан аппарат "ОПЧ-61" [4]. Конструкция озонатора предусматривает двустороннее охлаждение разрядного промежутка и двустороннее расположение диэлектрического барьера. Высокочастотный электрод имеет диэлектрическое покрытие из стекломали. При частоте 2400 Гц и расходе воздуха 480 м³/ч получена производительность 4,7 кг/ч; затраты энергии составили 13,3 кВт.ч/кг.

В японских патентах Хисао Накамура [18] и Хидэки Танаба [19] представлены составы эмалей, которые могут быть использованы в качестве специального электротехнического материала, а именно, в качестве диэлектрика для генераторов озона. Эмали отличаются низкими диэлектрическими потерями, хорошей сцепляемостью с подложкой, высоким коэффициентом термического расширения. Все это достигается путем подбора качественного и количественного состава эмалей. Эмаль, описанная в патенте [19] наряду с малыми диэлектрическими потерями обладает высоким коэффициентом термического расширения, что позволяет применять ее для эмалирования нержавеющей стали.

Остановимся более подробно на свойствах эмалей, которые могут применяться для покрытия электродов озонаторов.

Эмаль - стеклообразный сплав, содержащий ряд компонентов, входящих в состав стекла. Ее получают путем сплавления специально подобранных шихтовых материалов: горных пород (кварц, песок, глина, мел, полевой шпат) с плавнями (бура, сода, поташ) с добавлением вспомогательных веществ для формирования различ-

ных физико-химических свойств. CaO и NiO улучшают сцепление эмали с поверхностью металла [20]. Для улучшения физико-химических и электрических свойств добавляют TiO_2 , CaO , CaF_2 , MgO .

Рассмотрим приготовление и нанесение эмалевого покрытия марки I513Ц на электроды озонатора [21].

Вначале из компонентов, входящих в эмаль, готовят сплав - фритту. В качестве основных ингредиентов для приготовления фритты для эмали I513Ц использовали: кварцевый песок, цирконовый концентрат, литий углекислый, соду, селитру калиевую и натриевую, буру, мел, стронций углекислый, окись кобальта. Плавку фритты проводили при температуре 1280-1320 °C. Время плавки - 3-3,5 часа, после чего расплав выливали в воду. Фритту размалывали и готовили шликер. Приготовленный шликер методом распыления наносился на электроды.

Стальные электроды подвергали предварительной специальной подготовке: термическое или химическое обезжиривание, дробеструйная обработка, продувка воздухом.

Электрод с нанесенным покрытием обжигали при температуре 780-820 °C.

Эмалевые покрытия электродов озонаторов должны соответствовать следующим требованиям: быть химически устойчивыми, механически прочными, термостойкими. Покрытие должно быть сплошным и иметь равную толщину по всей поверхности электродов. Кроме того, эмаль должна иметь высокую диэлектрическую проницаемость, электрическую прочность, большие объемное и поверхностное электрические сопротивления.

Химическая устойчивость эмали необходима, т.к. в разрядной зоне могут присутствовать различные агрессивные вещества: озон и атомарный кислород, являющиеся сильными окислителями; при синтезе озона из воздуха образуются различные окислы азота, а при наличии влаги может образоваться азотная кислота.

Эмалевое покрытие электродов не должно содержать никаких механических повреждений, включать пузырьки газа и проводящие частицы. Эмаль должна иметь хорошую сцепляемость с металлом.

Коэффициент термического расширения эмали для внешних покрытий электродов должен быть выше, чем у металла.

Основные физические характеристики эмалевого покрытия приведены в таблице II.1.

Таблица II.1

51

изготовлена из стали и покрыта эмалью, расположена в разрядном промежутке 7. Другая часть электрода 8 находится в высоковольтном изоляторе 9.

Кислород или обогащенный воздух поступает в разрядный промежуток через штуцер 10, озонкислородная смесь отводится через штуцер 11.

Высоковольтный электрод охлаждается потоком воды, поступающим через штуцер 12 и через металлическую трубку 13, укрепленную по оси корпуса озонатора. Трубка снабжена центрирующим устройством 14, обеспечивающим простое и надежное центрирование высоковольтного электрода относительно низковольтного. Отвод воды происходит через полость 15, образованную стенкой высоковольтного электрода и трубой, подающей жидкость в электрод, и штуцер 16.

Вода для охлаждения высоковольтного электрода подается и отводится по длинным трубам из изоляционного материала для создания электрического сопротивления.

Низковольтный электрод непосредственно охлаждается потоком жидкости, проходящим в полости 17, образованной корпусом и поверхностью низковольтного электрода. Для входа и выхода охлаждающей воды служат вмонтированные в корпус два патрубка 18, 19.

Конструкция озонатора предусматривает простой его демонтаж для профилактического осмотра и замены высоковольтного электрода.

Модельный озонатор №1 имеет рабочую длину электродов 295 мм, диаметр внешнего электрода $42,5 \pm 0,02$ мм, диаметр внутреннего электрода 38,50–40,0 мм в зависимости от толщины слоя эмали, ширина разрядного промежутка колеблется от 1,5 до 2 мм, средняя площадь поверхности электродов составляет $3,6 \text{ дм}^2$.

Полупромышленные озонаторы (№2, №3) одноэлементные, имеют конструкцию, аналогичную модельному озонатору (№1), отличаясь лишь размерами и производительностью. Озонаторы рассчитаны на производительность до 0,5–1,0 кг озона в час при синтезе из кислорода.

Корпус и внешний электрод озонатора №2 выполнены из сплава алюминия марки Д16Т. Озонатор №3 изготовлен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Рабочая длина электродов – 500 мм, диаметр внешнего электрода – $62,0 \pm 0,02$ мм, диаметр внутреннего высоковольтного электрода в зависимости от толщины слоя эмали – 59–60 мм, ширина разрядного промежутка 1,2–1,5 мм.

Озонатор №4 относится к многотрубным озонаторам, имеющим в своей конструкции три (семь, тринадцать) электродов, производительность по кислороду – от 1,5 до 5 кг озона в час.

В основу разработки многотрубных озонаторов положена конструкция озонаторов (№2, №3), поэтому они обладают всеми теми преимуществами, которые имеют модельный и полупромышленные озонаторы: малые габариты, высокую производительность, простоту конструкции, высокую эксплуатационную надежность.

Остановимся на трехтрубном озонаторе, общий вид которого представлен на рис. 11.3.

Металлический корпус озонатора цилиндрической формы 1, выполненный из сплава алюминия марки Д16Т, имеет диаметр 200 мм и длину 500 мм.

В корпус вмонтированы три трубы 2, служащие внешними электродами. Трубы изготовлены из сплава алюминия Д16Т и подвергнуты анодной пассивации. Изолятор 3 из капролона отделяет корпус от верхнего высоковольтного коллектора 4. Имеются патрубки для входа 5 и выхода 6 газа.

Корпус снабжен двумя штуцерами для подачи 7 и отвода 8 жидкости, охлаждающей внешний электрод.

Высоковольтный коллектор состоит из распределителя охлаждающей жидкости по трем внутренним электродам 9 и сборника этой жидкости 10. На коллекторе крепятся также высоковольтные электроды 11, представляющие собой стальные трубы, имеющие диэлектрическое покрытие из эмали. Нижний коллектор – сборник отходящих газов 12; в нем расположено центрирующее устройство для высоковольтных электродов 13.

Коллектор-сборник имеет штуцер для отвода озонированного газа 6.

Рабочая длина всех электродов, диаметр внешних и внутренних электродов те же, что и в случае озонаторов №2, №3, величина разрядного промежутка – 1,5 мм.

Конструкции всех рассмотренных озонаторов просты, надежны и технологичны в условиях эксплуатации.

2. Установка электросинтеза озона.

Синтез озона может осуществляться либо из технического кислорода, либо из осушенного воздуха в проточной озонаторной установке, схема которой приведена на рис. 11.4.

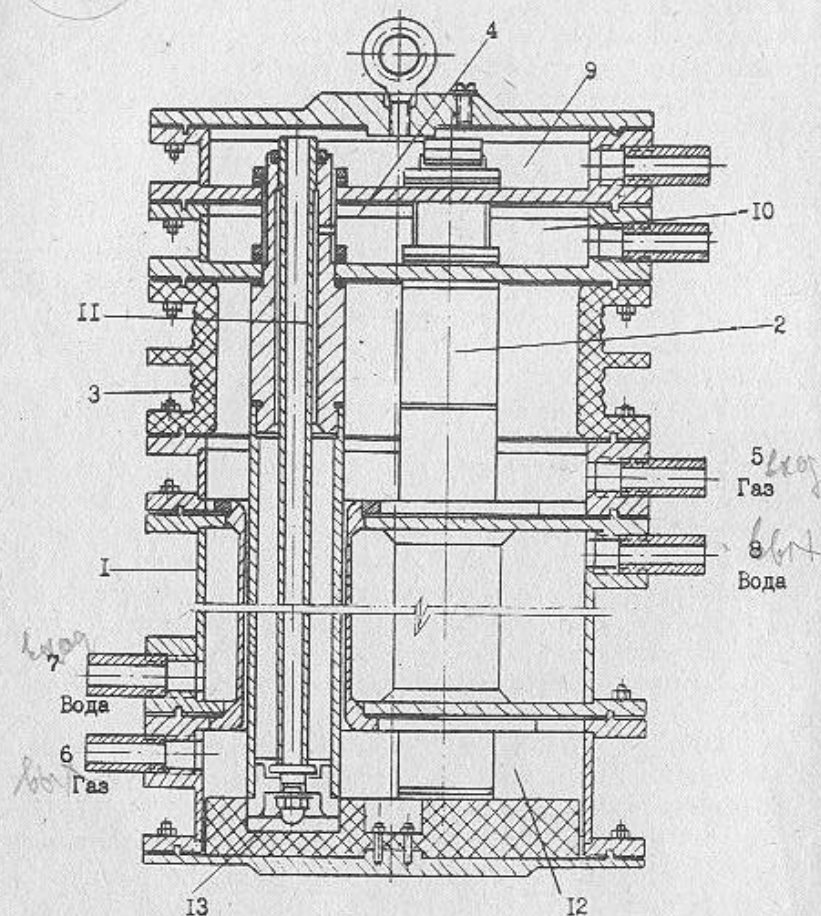


Рис. II.3 Трехтрубный озонатор

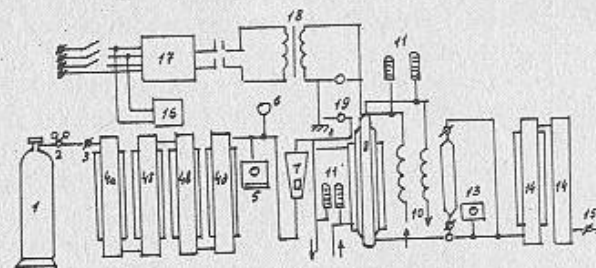


Рис. II.4. Установка синтеза озона

Кислород из баллона I через редуктор 2 поступает в систему подготовки газа 4, состоящую из четырех колонок. Первая колонка 4а, заполнена окисью меди, служит для дожигания следов водорода на окиси меди при температуре 300–400 °С. Следующие три колонки составляют систему осушки газа, заполнены цеолитом и силикагелем. Влажность кислорода поддерживается в пределах от 40 до 60 ppm. Для поддержания требуемой влажности адсорбенты периодически подвергаются регенерации, для чего цеолит прокаливается при температуре 150–400 °С, силикагель – при температуре 150–200 °С, с одновременным удалением влаги вакуумным способом.

Осушенный газ через расходомер 7 поступает в разрядный промежуток озонатора 8, где под действием электрического разряда образуется озон.

Осуществляется проточное охлаждение внешнего и внутреннего электродов озонатора. Внешний электрод непосредственно охлаждается водопроводной водой 9, во внутренний электрод вода попадает и отводится по длинным трубам из изоляционного материала 10, длина труб должна быть достаточной для создания электрического сопротивления воды 5–6 МОм.

Температура охлаждающей воды на входе и на выходе контролируется с помощью ртутных термометров II, полностью помещенных в поток воды, чтобы исключить возможность возникновения разряда в капиллярах.

Из озонатора озонкислородная смесь может поступать или для дальнейшего использования или в систему разложения озона 14, включающую две колонки, заполненные специальным серебряным ката-

лизатором для разложения озона, разработанным в лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета МГУ. Давление и расход газа устанавливаются при помощи микровентилей 3, 15. Давление газа измеряется манометром 6. Влажность газа измеряется влагомером типа "Байкал 4".

Концентрация озона определяется непрерывно газоанализатором ультрафиолетового поглощения "ГУП-2В" 13, работа которого основана на принципе избирательного поглощения ультрафиолетового излучения анализируемым компонентом газовой смеси. Предел измерения O_3 - от 0 до 10 вес. %.

Кроме того проводится анализ газа иодометрическим методом. Для отбора анализируемой пробы газа служит пипетка 12.

Концентрация озона рассчитывается в объемных процентах по формуле:

$$\% O_3 = \frac{22,4 \cdot n \cdot V_1 \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{2 V_0 V_2} \cdot 100$$

где n - число мл тиосульфата, пошедших на титрование; N - нормальность тиосульфата; V_0 - приведенный к нормальным условиям объем газовой пипетки; V_1 - общий объем иодистого калия, в котором поглощался озон; V_2 - объем пипетки для отбора проб для титрования.

Питание озонаторной установки электрическим током осуществляется от трансляционных усилителей "У-300", "ТУ-5" 17, возбуждение которых производится с помощью генераторов звуковой частоты "ГЗ-10", "ГЗ-33" 16. Для повышения напряжения первоначально использовались низкочастотные трансформаторы НОМ-6, НОМ-10 18. Однако они не обеспечивают требуемого повышения напряжения на озонаторе при работе на частотах выше 3000 Гц.

Для осуществления возможности работы озонатора на частотах до 10 000 Гц был разработан и изготовлен специальный трансформатор мощностью 5 кВА.

Для измерения напряжения используется статический киловольтметр "С-96" 20. Среднее значение тока через озонатор определяется прибором магнито-электрической системы "М-259" 19, который снабжен двухполупериодным выпрямителем на полупроводниковых диодах типа КД 213 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Siemens // Pogg. Ann. 1857. Vol. 102. P. 66.
2. Frollich E. // Ztschr. Elektrochem. 1891. Bd. 12. P. 340.
3. Vostmaier A. // Met. Chem. Eng. 1919. Vol. 12. P. 36; Ozone. N. Y., 1916.
4. Алманд А. Основы прикладной электрохимии. ОНТИ. Л. 1953.
5. Филиппов Ю.В., Вендилло В.П., Емельянов Ю.М., Крылов В.В. А.С. № 133360 (СССР), 1960.
6. Филиппов Ю.В., Вендилло В.П. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 2338.
7. Кобозев Н.И., Семиохин И.А., Пицхелаури Е.Н. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 8. С. 81.
8. Филиппов Ю.В., Житнев Ю.Н. // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 209.
9. Lebout H. Pat. (Fr.). 1145943, 1957.
10. Hackenjos E. Pat (DDR). 1277218, 1969.
11. Lowther F.E. Pat. (U.S.). 3784838, 1974; 3836786, 1974; 3875035, 1975; 3891561, 1975; 3899682, 1975; 3919064, 1975; 3903426, 1975; 3954586, 1976; 3984697, 1976; 3966474, 1976; 3996122, 1976; 4016060, 1977; 4038165, 1977.
12. Socolova M.V. // XIII Int. Conf. on Phen. in Ion. Gases. Berlin, 1977. P. 715.
13. Артамонов В.Г., Баранов С.С., Семенов В.И. и др. Тез. докл. II Всесоюз. междуз. конф. по озону. М., 1978 г. С. 68.
14. Socolova M.V. // III Ind. Symp. on High Voltage Eng. Milan, 1979. P. 53.11.
15. Емельянов Ю.М., Емельянов М.Ф. Pat. 119196 (DDR), 1976; 832112 (Belgique), 1976; 947740 (Japan), 1977; 4013567 (U.S.), 1977; 7524286 (Fr.), 1977; 2534033 (Bundesrepublik Deutschland), 1977; 596092 (Schweizerische Eidgenossenschaft), 1978; 1504014 (Great Britain), 1978.
17. Филиппов Ю.В., Вендилло В.П., Ох Н.А. Pat 119564 (DDR), 1976; 832113 (Belgique), 1976; 928781 (Japan), 1977; 2320261 (Franse), 1977; 2534032 (Bundesrepublik Deutschland), 1977; 596093 (Schweizerische); 1977; 4011165 (U.S.), 1977; 1503230 (Great Britain), 1978; 7508431 (Sverige), 1978; 1060843 (Canada), 1979.

18. Накамура Х. Пат. 53-799111 (Япония), 1978.
19. Танабэ Х. Пат. 53-799112 (Япония), 1978.
20. Литвинова Е.И. Металл для эмалирования. М., 1975.
21. Еськов А.С., Олейник М.И., Шаброва Е.А.,
Акулова Г.И., Филиппов Ю.В., Вендильо
В.П., Вобликова В.А. А.С. 823330 (СССР), 1981.
22. Сканаби Г.И. Физика диэлектриков. М., 1958.
23. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. Электрическое
окисление алюминия и его сплавов. М., 1974.



Глава III. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЗОНАТОРОВ

Озонатор представляет собой сложный электрический прибор. Наличие в нем разрядного промежутка, обладающего нелинейным активным сопротивлением, затрудняет расчеты электрических характеристик и мощности.

В первых электрических теориях озонатор рассматривался как слоистый диэлектрик [1]. Общая теория электрических процессов в озонаторах была предложена Е. Варбургом [2]. Е. Варбург рассматривал озонатор как систему трех последовательно включенных конденсаторов. Теория основана на определении статического распределения зарядов в озонаторе. При этом Е. Варбург считал, что активное сопротивление разрядного промежутка в течение полупериода изменяется от нуля до бесконечности. При расчете мощности Е. Варбург [3] использовал предположение о сдвиге фаз между током и напряжением на озонаторе. Разработанная им теория лишь количественно согласовывалась с опытными данными.

Существенный вклад в изучение электрических процессов в озонаторах внесла работа А. Клеменса, Х. Гинтенберга и Х. Гоффера [4]. Они впервые установили стробоскопическим методом существование при работе озонаторов "темновых" периодов, а также исследовали условия возникновения в них высокочастотных колебаний, впервые обнаруженных Е. Варбургом, а также Х. Вартенбергом [5]. Г. Лехнер [6] также рассматривал озонатор в виде трех последовательно включенных конденсаторов, средний из которых зашунтирован активным сопротивлением.

Из более поздних работ наибольшее значение имеет работа Т. Менли [7], в которой осциллографическим методом было подтверждено, что разряд в озонаторе в течение одного периода дважды возникает и дважды прекращается. Т. Менли впервые установил постоянство напряжения на разрядном промежутке независимо от изменения мгновенного значения напряжения. На основе динамических характеристик заряд-напряжение автор предложил правильное эмпирическое уравнение для расчета мощности озонатора. Сам Т. Менли считал, что имевшиеся до тех пор теории не отражали сущности электрических процессов в озонаторе, однако и его теория не отвечала этим требованиям. В частности, неправильно предположение об изменении активного сопротивления промежутка в течение полупериода напряжения от нуля до бесконечности.

1. Вольт-амперные характеристики озонаторов

Изучение внешних вольт-амперных характеристик озонаторов послужило основой для разработки электрической теории озонаторов.

Е.Брине с сотр. в ряде статей [8] приводят результаты изучения вольт-амперных характеристик при различных условиях. Ими было найдено, что статические вольт-амперные характеристики состоят из двух частей: при напряжениях меньше определенной величины, которую они называли критическим напряжением, или порогом, разряд в озонаторе отсутствует, и он представляет собой обычный трехслойный конденсатор. Вольт-амперная характеристика в этом случае имеет вид прямой, проходящей через начало координат; наклон этой линии определяется общей электрической емкостью озонатора. При напряжениях выше критического в озонаторе возникает разряд, наклон вольт-амперной характеристики увеличивается, она искривляется, принимая S-образный вид. При еще более высоких напряжениях характеристика вновь выпрямляется, причем наклон этой прямолинейной части определяется уже емкостью диэлектрических барьеров озонатора. Теоретического объяснения подобного вида вольт-амперных характеристик Е.Брине не дает.

С.Цуда, И.Саха и К.Тахара [9] получили вольт-амперные характеристики озонаторов в виде двух прямолинейных, пересекающихся между собой отрезков. Авторы также не приводят объяснения такой формы вольт-амперных характеристик.

В сборнике работ по технологии и свойствам озона [10] напечатана статья С.Файи и Н.Токамура. Авторы также приводят вольт-амперную характеристику озонатора в виде двух пересекающихся прямых и пытаются дать теоретическое объяснение ее вида.

Таким образом, удовлетворительного объяснения формы статических вольт-амперных характеристик озонаторов не было. Частично это можно объяснить трудностями экспериментального изучения характеристик. Для получения воспроизводимых неискаженных результатов необходимо соблюдение ряда условий. Озонатор должен быть технически безупречным, в особенности важно выдерживать постоянство величины разрядного промежутка. Форма электродов не должна создавать нежелательные краевые эффекты. Необходимо поддерживать постоянство температуры охлаждения

электродов, давления и скорости потока газа. Газ, поступающий в озонатор, должен быть тщательно очищен и осушен. Для избежания изменения его состава вследствие химических процессов изучение вольт-амперных характеристик необходимо проводить при сравнительно большой скорости потока газа через озонатор. На вольт-амперные характеристики влияет состояние поверхности электродов озонатора, и в частности, наличие на ней адсорбированных газов. Поэтому перед снятием вольт-амперных характеристик проводят обработку электродов разрядом в течение 5-6 часов.

Большое значение при снятии вольт-амперных характеристик имеет выбор методов измерения напряжения и силы тока.

Напряжение на озонаторе можно измерить двумя приборами [15]: статическим киловольтметром С-96 (класс 1,5), катодным вольтметром. Оказалось, что при низких напряжениях до возникновения разряда показания обоих приборов совпадают в пределах их точности. Однако при более высоких напряжениях после возникновения разряда в озонаторе приборы показывают различные напряжения, причем, показания катодного вольтметра на 8-10% больше показаний статического. Причина такого расхождения заключается в наличии в цепи озонатора высокочастотных составляющих. Так как катодный вольтметр измеряет амплитудное (или пиковое) напряжение, а на кривой напряжения на озонаторе имеются пики высокочастотных колебаний, то естественно, что показания катодного вольтметра выше показаний статического, который дает эффективное значение напряжения. Исходя из этого, за истинное значение эффективного напряжения принимались показания статического киловольтметра.

Сила тока через озонатор может измеряться тремя методами: 1. миллиамперметром переменного тока с полупроводниковым выпрямителем; 2. последовательно озонатору включают вакуумный термопреобразователь, ток от которого измеряется гальванометром; 3. средний ток через озонатор можно определять осциллографически. До напряжения на озонаторе, равного критическому, показания всех трех приборов практически совпадают, однако как только в озонаторе возникает разряд, показания приборов начинают расходиться. Наибольшие значения силы тока дает прибор с термопреобразователем. Его показания почти в два раза превышают показания миллиамперметра и осциллографа. Этот факт наблюдался неоднократно и раньше [12] и также, как и различие в показаниях вольтметров, он объясняется наличием в цепи озонатора высоко-

частотных составляющих.

Показания миллиамперметра отличаются от осциллографических измерений в I, II раз. Это объясняется тем, что показания магнитоэлектрических приборов с полупроводниковыми выпрямителями пропорциональны средним значениям силы тока, шкалы же этих приборов проградуированы в эффективных значениях. Такая градуировка правильна только для синусоидальных токов, у которых коэффициент формы кривой равен I, II. Форма кривой тока через озонатор искажена, поэтому подобный пересчет среднего тока на эффективный будет уже неправильным. Следовательно, миллиамперметром с выпрямителем в этом случае можно измерить только среднее значение силы тока. Для этого необходимо изменить градуировку прибора, произведя ее в средних значениях тока, т.е. поделив показания прибора на I, II. Найденная таким путем средняя сила тока находится в хорошем согласии с определенной осциллографически. В дальнейшем во всех случаях, где не сделано оговорок, мы будем использовать именно средние значения силы тока.

На рис. III.1 изображена вольт-амперная характеристика озонатора с разрядным промежутком в 1 мм. Первый отрезок АВ соответствует зависимости тока от напряжения при отсутствии разряда в озонаторе.

Озонатор в этом случае представляет собой систему трех последовательно включенных конденсаторов, поэтому наклон этого участка характеристики, как указывал еще Е.Брине [8], определяется общей электрической емкостью озонатора.

Более сложная зависимость наблюдается для участка характеристики, соответствующего

напряжениям, при которых в озонаторе уже происходит разряд. Этот участок по причинам, рассмотренным ниже, не всегда прямолинеен. Те же причины могут привести к изменению

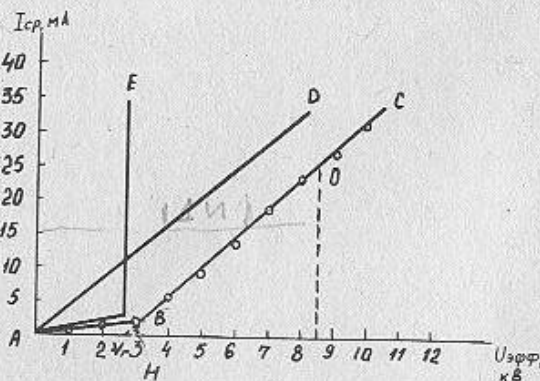


Рис. III.1. Вольт-амперная характеристика

его наклона. Однако из сопоставления многих данных можно сделать вывод, что наклон этого участка характеристики, особенно у озонаторов с малыми разрядными промежутками, определяется примерно электрической емкостью диэлектрических барьеров озонатора.

Рассмотрим более подробно характеристику, изображенную на рис. III.1. Для сопоставления на том же рисунке приведена прямая АД, представляющая собой вольт-амперную характеристику конденсатора с емкостью, равной емкости диэлектрических барьеров.

Как видно из рисунка, она проходит почти параллельно участку ВС характеристики озонатора. Сопоставление прямых ВС и АД позволяет установить распределение напряжения на отдельных элементах. Характеристика ВС при любом токе дает общее падение напряжения на озонаторе. Характеристика АД при том же токе соответствует падению напряжения на диэлектрических барьерах. Таким образом, разность напряжений, определяемых характеристиками ВС и АД, представляет собой падение напряжения на разрядном промежутке озонатора. На рис. III.1 падение напряжения на разрядном промежутке при различных токах изображено в виде линий АМ и ЕМ. Зависимость напряжения на разрядном промежутке от тока имеет различный характер до и после возникновения разряда. До возникновения разряда это напряжение растет пропорционально току (участок АМ), причем, пропорциональность определяется электрической емкостью озонатора. После возникновения разряда напряжение на разрядном промежутке остается практически постоянным (участок МЕ) и не зависит от силы тока.

Вывод о постоянстве напряжения на разрядном промежутке и независимости его от силы тока имеет особо важное значение для электрической теории озонаторов.

На основе осциллографического изучения разряда в озонаторах аналогичный вывод о постоянстве напряжения на разрядном промежутке в течение одного полупериода (при существовании разряда) был сделан ранее Т.Менли [7].

Рассмотрение вольт-амперных характеристик позволяет ответить на некоторые вопросы о причинах искажения участка ВС характеристик в озонаторах с большими разрядными промежутками. Так как участок МЕ соответствует напряжению на разрядном промежутке при существовании разряда, он по сути дела является истинной вольт-амперной характеристикой разряда в озонаторе. Форма этой характеристики отражается через характеристику диэлектрических барьеров (прямая АД) на форме внешней вольт-амперной

характеристики всего озонатора (участок ВС). Причины непрямолинейности и изменения наклона участка ВС могут быть двух видов.

Во-первых, при изменении силы тока может измениться характеристика диэлектрических барьеров. Это связано с неравномерностью или неодновременностью заполнения разрядом электродов озонатора.

Во-вторых, искажение участка ВС может быть связано с формой истинной характеристики разряда. В этом случае форма внешней вольт-амперной характеристики озонатора будет отражать (при неизменности характеристики барьеров) форму характеристики разряда.

Постоянное напряжение на разрядном промежутке (мы его в дальнейшем для краткости называем "напряжением горения разряда" и обозначаем через U_r) можно приближенно найти из вольт-амперных характеристик, продолжив участок характеристики ВС до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый отрезок будет соответствовать напряжению горения разряда.

Общее напряжение на озонаторе в момент возникновения разряда соответствует отрезку АН на оси абсцисс. Его можно назвать критическим напряжением (U_k).

На основе полученных результатов можно приближенно построить вольт-амперную характеристику озонатора по его конструктивным параметрам. Это, в свою очередь, позволяет рассчитать силу тока, текущего через озонатор, при любом напряжении, а следовательно, и вольт-амперную мощность озонатора.

Обозначим рабочее напряжение на озонаторе, при котором рассчитывается мощность, через U_p . Тогда сила тока в момент возникновения разряда (I_k) будет равна

$$I_k = U_k \cdot \omega \cdot C_{од}, \quad (III.1)$$

где ω — круговая частота тока;

$C_{од}$ — общая электрическая емкость озонатора.

Прирост тока при переходе от критического напряжения к рабочему (ΔI) составит

$$\Delta I = (U_p - U_k) \cdot \omega \cdot C_{д}, \quad (III.2)$$

где $C_{д}$ — емкость диэлектрических барьеров озонатора.

Следовательно, суммарный ток через озонатор при рабочем напряжении будет равен

$$I = (U_p - U_k) \cdot \omega \cdot C_{д} + U_k \cdot \omega \cdot C_{од}. \quad (III.3)$$

Используя распределения напряжений на озонаторе до возникновения разряда, можно показать, что

$$U_k = \frac{U_r}{1.41} \cdot \frac{C_n}{C_{од}} = \frac{U_r}{1.41} \cdot \frac{C_{д} + C_n}{C_{д}}, \quad (III.4)$$

где C_n — электрическая емкость разрядного промежутка.

Из (III.3) и (III.4) найдем более простую формулу для тока через озонатор:

$$I = (U_p - \frac{U_r}{1.41}) \cdot C_{од} \cdot \omega. \quad (III.5)$$

Справедливость этого соотношения легко видеть также из треугольника $U_r O U_p$ на рис. III.1.

2. Теория динамических характеристик озонатора

Электрический разряд в газе, как и всякое сложное явление, может быть исследован и описан с двух точек зрения. Во-первых, могут быть выяснены общие макроскопические зависимости, определяющие свойства разряда в целом. Во-вторых, можно попытаться объяснить эти общие закономерности с помощью детального механизма проходящих в разряде элементарных процессов.

Первый, феноменологический, путь является естественным, начальным этапом любой теории. Второй путь должен обосновать, опровергнуть или, наконец, дополнить и расширить выводы, полученные первым путем.

В электротехнике общие феноменологические свойства электрических приборов принято изображать в виде эквивалентных схем, которые позволяют производить расчет, состоят из простых элементов и отображают прибор "только как источники или потребители электрической энергии, но не являются его моделью" [13].

Как отмечалось выше, химическое действие разряда в основном определяется его мощностью, т.е. способностью потреблять и рассеивать, в том числе на химические процессы, электрическую энергию внешнего источника. Эту способность можно описать соответствующей эквивалентной схемой озонатора, отображающей его

работу как электрического прибора.

Часто эквивалентную схему озонатора изображали в виде трех последовательно включенных конденсаторов (рис. III.2а), емкостями которых соответствуют емкостям двух диэлектрических барьеров и емкости разрядного промежутка. Однако такая схема правильна лишь при напряжениях ниже критического, т.е. когда разряда в озонаторе нет. При напряжениях выше критического, когда в озонаторе возникает разряд, такая простая схема при ее проверке требует существенных дополнений.

Ряд авторов [3, 6] ограничивались тем, что добавили к эквивалентной схеме активное сопротивление, шунтирующее конденсатор, соответствующий разрядному промежутку (рис. III.2б). В этом случае расчет озонаторов, например их активной мощности, проводится с учетом сдвига фаз между током и напряжением, т.е., коэффициент мощности отождествляется с $\cos \varphi$. Как будет видно из дальнейшего, такое допущение не соответствует опытным данным.

Другие авторы [7] вообще исключили из рассмотрения разрядный промежуток, т.е., считали, что при возникновении разряда промежуток замыкается накоротко и его сопротивление равно нулю.

Р.Лунт [14] дополнил эквивалентную схему озонатора, введя в нее сопротивления, учитывающие потери энергии в стекле и охлаждающей схеме, а также конденсаторы, соответствующие "паразитным" емкостям. Однако несмотря на громоздкость схема по-прежнему не отражала сущности электрических процессов в озонаторе. Т.Менли [7] на основе осциллографического изучения разряда в озонаторах предложил заменить в эквивалентной схеме постоянное

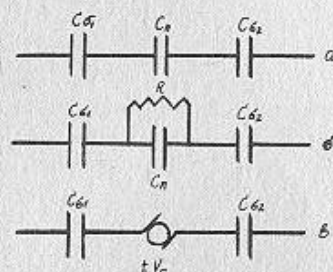


Рис. III.2а,б,в.

Эквивалентные схемы озонатора.

а) без разряда,

б) с эквивалентным сопротивлением,

в) с источником ЭДС.

активное сопротивление на переменное, меняющее величину в течение полупериода от нуля до бесконечности. Однако это предложение противоречит собственным опытным данным Т.Менли, из которых следует, что напряжение на разрядном промежутке никогда не падает до нуля, как это должно было быть при шунтирующем промежутке сопротивлением, равном нулю.

Выбор эквивалентной схемы определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, стробоскопическим методом [4] было установлено, что разряд в озонаторе в течение одного периода напряжения дважды возникает и дважды прекращается. Этот вывод был подтвержден затем при осциллографическом изучении разряда [7, 15]. Во-вторых, форма осциллограмм динамических характеристик заряд-напряжения [7, 15], а также статических вольт-амперных характеристик озонатора [11] свидетельствуют о том, что при существовании разряда напряжение на разрядном промежутке остается постоянным.

Вывод о постоянном напряжении был сделан Т.Менли [7] на основе характеристик заряд-напряжения. Эти характеристики имели вид параллелограммов.

Как будет подробно показано ниже, и как на это указывал Т.Менли, параллельность боковых сторон параллелограмма говорит о постоянстве напряжения на разрядном промежутке во время существования разряда.

Вывод о постоянстве напряжения на разрядном промежутке подтверждается прямым осциллографическим исследованием напряжения на разрядном промежутке [16]. При отсутствии разряда озонатор может быть представлен в виде трех последовательно включенных конденсаторов (рис. III.2а), соответствующих электрическим емкостям барьеров ($C_{\delta 1}$ и $C_{\delta 2}$) озонатора и разрядного промежутка (C_n). При существовании разряда постоянство напряжения на разрядном промежутке означает нелинейность его сопротивления. Аналитический расчет схем с нелинейными сопротивлениями возможен в тех случаях, когда эти сопротивления можно представить в эквивалентных схемах комбинацией источника ЭДС и активного линейного сопротивления [17]. Именно к этому случаю относится сопротивление разрядного промежутка, причем благодаря постоянству падения напряжения на нем оно может быть представлено в эквивалентной схеме только источником ЭДС.

Таким образом, эквивалентные схемы озонатора при существовании разряда должны представлять собой последовательно соеди-

ненные конденсатор (диэлектрические барьеры) и источник э.д.с. с внутренним сопротивлением, равным нулю (разрядный промежуток (рис.III.2в) [15] .

Несмотря на очевидность подобной эквивалентной схемы и на ее соответствие с общими методами, принятыми в электротехнике для расчета схем с нелинейными сопротивлениями, в ее адрес высказывались замечания, основанные на различных недоразумениях. Во-первых, оспаривалась [18] вообще возможность замены нелинейного сопротивления источником э.д.с. По мнению автора, эквивалентная схема (рис.III.2в) не содержит активных элементов, т.е. источник э.д.с. не является таковым, и следовательно, не может заменить в эквивалентной схеме активного сопротивления. Оставляя автору возможность защищать это ошибочное утверждение против общепризнанных в электротехнике методов расчета цепей с нелинейными сопротивлениями, отметим только, что сам автор в конкретных выводах заменяет нелинейное сопротивление постоянной разностью напряжений, т.е. по существу использует схему с источником э.д.с. Естественно поэтому, что его расчеты не вносят ничего нового, повторяя вплоть до деталей те, которые он критикует.

Во-вторых, вместо эквивалентной схемы с источником э.д.с. предлагались другие эквивалентные схемы, в которых разрядный промежуток озонатора заменялся каким-либо другим видом разряда.

Например, предлагали [19] заменить в эквивалентной схеме разрядный промежуток тиратронами. Автор видел преимущество такой "эквивалентной схемы" в том, что ее можно "воспроизвести экспериментально", проявив тем самым элементарные непонимания различия между моделью прибора и его эквивалентной схемой [13, 17] . В другой работе [20] разряд в озонаторе заменяют в эквивалентной схеме искровым разрядом. Сущность подобных "эквивалентных схем" заключается в замене одного нелинейного элемента другим, поэтому естественно, что для расчета таких схем в свою очередь требуется введение новых эквивалентных схем, действительно состоящих из простых элементов.

Иное объяснение вольт-амперным характеристикам дается в электрической теории озонаторов, предложенной С.Фай и Н.Такемура [10] . Эти авторы рассматривают разряд в озонаторе как совокупность искровых пробоев разрядного промежутка, последовательно и параллельно которому включены электрические емкости. Если исключить спорный вопрос о характере разряда в озонаторах, то такое предложение можно было бы признать приемлемым. Однако

следующее допущение авторов уже нельзя считать правильным. Они принимают, что разряд происходит только в локальных точках поверхности электродов, а остальная доля поверхности электродов не имеет к разряду никакого отношения. Поэтому авторы пренебрегают долей поверхности, занятой разрядом, и рассматривают как бы отдельно озонатор (как простой конденсатор) и емкостной разрядный промежуток. Правда, в дальнейшем выдвигается гипотеза о пропорциональности площади, занятой искровыми разрядами и напряжениями, но это противоречит первому допущению. Сделав еще ряд допущений и математических приближений, авторы получают уравнения, объясняющие вид вольт-амперных характеристик и зависимость мощности от напряжения. Основной недостаток рассматриваемой теории сводится к тому, что считая занятую разрядом поверхность пренебрежимо малой, авторы тем самым допускают невероятно большой ток смещения через барьеры в местах искрового пробоя разрядного промежутка. Ток подобной плотности мог бы пройти через барьеры только при одновременном пробое и газового промежутка, и самих барьеров. Не спасает положение и то слишком большое значение, которое авторы придают высокочастотным составляющим разрядного тока. Как отмечалось выше, эти составляющие не влияют ни на мощность, ни на среднее значение силы тока. Высокочастотные составляющие связаны с неодновременностью разряда на различных участках поверхности электродов. Их появление и величина зависят от параметров внешней цепи и состояния поверхности электродов. Наиболее сильно они проявляются при шунтировании емкости высоковольтной обмотки повышающего трансформатора (что и было сделано в рассматриваемой работе) и при влажной поверхности электродов или недостаточной осушке газа.

В действительности площадь электродов, занятая разрядом, очень значительна и даже при сравнительно небольших точках может охватывать всю поверхность электродов. Это не исключает того, что разряд через газовый промежуток может иметь дискретный характер. Вероятно, дискретность сохраняется во всех случаях, так как для получения равномерного разряда по всему сечению разрядного промежутка плотность тока в озонаторах слишком мала. Механизм разряда в озонаторах можно представить себе следующим образом. По мере накопления зарядов на поверхности электродов достигается разность потенциалов, достаточная для пробоя разрядного промежутка. Такие пробой происходят неодновременно и лишь в некоторых, наиболее слабых местах. В формировании как-

дого локального разряда участвует заряд, находящийся на поверхности электрода не только в непосредственной близости к локальному разряду, но и занимающий некоторую площадь вокруг нее. Стеkanie заряда к месту разряда происходит либо за счет поверхностной проводимости электродов, либо за счет поверхностных разрядов. Площадь электродов, приходящаяся на отдельный локальный разряд, зависит от электрической прочности разрядного промежутка и от поверхностной проводимости или поверхностной электрической прочности электродов. Чем больше прочность разрядного промежутка и поверхностная проводимость, тем большая площадь электродов приходится на каждый локальный разряд и тем больше дискретность разряда. Этим объясняется увеличение дискретности разряда во влажном газе (повышение поверхностной проводимости), при увеличении разрядного промежутка и при повышенных давлениях (повышение электрической прочности разрядного промежутка).

Остановимся прежде всего на расчете динамических вольт-амперных характеристик озонаторов [15].

До возникновения разряда в озонаторе его эквивалентная схема представляет собой систему трех последовательно включенных конденсаторов. Электрическая емкость всего озонатора определяется соотношением

$$\frac{1}{C_{\sigma\delta}} = \frac{1}{C_{\sigma_1}} + \frac{1}{C_n} + \frac{1}{C_{\sigma_2}} \quad (III.6)$$

Емкость двух диэлектрических барьеров можно заменить одной эквивалентной емкостью:

$$\frac{1}{C_{\sigma}} = \frac{1}{C_{\sigma_1}} + \frac{1}{C_{\sigma_2}} \quad (III.7)$$

Распределение общего напряжения на озонаторе между диэлектрическими барьерами и разрядным промежутком будет определяться соотношением их емкостей. Если общее напряжение на озонаторе равно U , напряжения на диэлектрических барьерах (U_{σ}) и разрядном промежутке (U_n) будут соответственно равны:

$$U_{\sigma} = U \frac{C_{\sigma\delta}}{C_{\sigma}} = \frac{C_n}{C_{\sigma} + C_n} U, \quad (III.8)$$

$$U_n = U \frac{C_{\sigma\delta}}{C_n} = \frac{C_{\sigma}}{C_{\sigma} + C_n} U. \quad (III.9)$$

После возникновения разряда в озонаторе его работа будет определяться изображенной на рис. III.2в эквивалентной схемой.

Исходя из этой схемы можно показать, что кривые тока через озонатор и напряжения на его различных элементах будут иметь вид кривых, приведенных на рис. III.3.

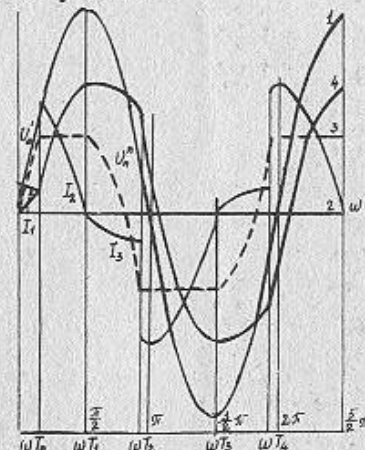


Рис. III.3. Кривые тока и напряжений на различных элементах озонатора

Действительно, пусть напряжение на озонаторе изменяется по закону синуса (кривая 1): $U = U_0 \sin \omega t$.

Сила тока пропорциональна скорости изменения напряжения:

$$I = \frac{d}{dt} (U_0 \cos \omega t) = U_0 \cos \omega t. \quad (III.10)$$

Сила тока в начальный момент ($\omega t = 0$) максимальна ($\cos \omega t = 1$) и уменьшается с ростом ωt по уравнению (III.10), (кривая 2). Напряжение на разрядном промежутке в это время растет (кривая U_n):

$$U_n' = \frac{U_0 C_{\sigma}}{C_{\sigma} + C_n} \sin \omega t. \quad (III.11)$$

Когда напряжение на разрядном промежутке достигает величины U_r , в озонаторе возникает разряд. После этого напряжение на разрядном промежутке остается постоянным и равным U_r . Напряжение на барьерах озонатора продолжает увеличиваться, но уже по закону

$$U_g = U_0 \sin \omega t - U_r. \quad (\text{III.12})$$

Ток через озонатор до возникновения разряда, определяемый уравнением (III.10), при разряде резко возрастает и дальнейшее его изменение определяется скоростью изменения напряжения на барьерах озонатора:

$$I = \frac{d}{dt} C_g (U_0 \sin \omega t - U_r) = U_0 C_g \omega \cos \omega t. \quad (\text{III.13})$$

Это условие эквивалентно стабилизации тока через разрядный промежуток током через диэлектрические барьеры, а следовательно, и через весь озонатор. Однако перераспределение напряжений на различных элементах озонатора в момент возникновения разряда приводит к увеличению тока. Рост тока определяется тем, что вместо общей емкости озонатора ($C_{ог}$ в уравнении III.10) в уравнение (III.13) входит много большая величина емкости диэлектрических барьеров (C_g). Разряд в озонаторе происходит только до тех пор, пока напряжение увеличивается. Когда напряжение достигает максимального значения ($\omega t = \pi/2$), ток через барьеры становится равным нулю, и разряд в озонаторе прекращается. Затем напряжение на озонаторе начинает уменьшаться и соответственно начинает уменьшаться напряжение на разрядном промежутке. Так как разряда в озонаторе нет, он вновь представляет собой систему трех последовательно включенных конденсаторов, однако средний из конденсаторов будет теперь заряжен до напряжения, равного (при $\omega t = \pi/2$) U_r .

Напряжение на этом конденсаторе будет определяться изменением заряда на электродах озонатора (Δq), т.е.

$$U_n = U_r + \frac{\Delta q}{C_n}. \quad (\text{III.14})$$

В свою очередь, Δq определяется общим суммарным током, прошедшим через озонатор за период от $\pi/2$ до ωt . В это время через озонатор течет ток смещения, определяемый уравнением (III.10),

(кривая I_3), поэтому

$$\Delta q = U_0 C_{ог} \omega \int_{\pi/2}^{\omega t} \cos \omega t dt = -U_0 C_{ог} \sin (1 - \sin \omega t). \quad (\text{III.15})$$

Подставляя (III.15) в (III.14), получим (кривая U_n):

$$U_n = U_r - \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} (1 - \sin \omega t). \quad (\text{III.16})$$

Разряд в озонаторе возникает вновь, как только напряжение на разрядном промежутке достигнет по абсолютной величине напряжения горения разряда ($|U_r|$). Сила тока в момент возникновения разряда ($\omega t = \omega t_2$) вновь резко возрастает от значения $U_0 C_{ог} \omega \cos \omega t$ до значения $U_0 C_g \omega \cos \omega t$ и будет изменяться по уравнению (III.13) до момента прекращения разряда в озонаторе ($\omega t = 3\pi/2$) при максимальном (амплитудном) напряжении, равном $-U_0$. Начиная с этого момента, процессы повторяются, т.е., проходят так, как они проходили начиная с момента $\omega t = \pi/2$.

Таким образом, общую картину разряда в озонаторе можно представить себе следующим образом. После включения напряжения вначале происходят нестационарные процессы установления режима разряда. Не следует думать, что начальные участки кривых (рис. III.3) точно отображают нестационарные процессы установления разряда. На рисунке приведена лишь схема этих процессов, реальные переходные процессы протекают значительно сложнее. После установления стационарного режима каждый период можно разбить на два участка. Первый участок: разряда в озонаторе нет, ток через озонатор имеет характер тока смещения и определяется уравнением (III.10). Второй участок: в озонаторе происходит разряд, через разрядный промежуток течет активный ток, величина которого, равная общему току через озонатор, определяется уравнением (III.13).

Из уравнения (III.15) можно определить моменты возникновения и прекращения разряда в озонаторе. Перепишем это уравнение так, чтобы учесть перемены знаков при изменении полярности электродов озонатора:

$$U_n = \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} \sin \omega t + \text{sgn}(\cos \omega t) \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} - \text{sgn}(\cos \omega t) U_r. \quad (\text{III.17})$$

Здесь $\text{sgn}(\cos \omega t)$ — есть знак (+ или -), в зависимости от знака $\cos \omega t$. При существовании разряда в озонаторе напряжение на разрядном промежутке может быть равно только плюс U_r или

минус U_r .

Приравняем левую часть уравнения (III.17) к "+ U_r ".

Пусть $\cos \omega t < 0$. В таком случае получим

$$U_r = \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} \sin \omega T - \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} + U_r, \quad (\text{III.18})$$

т.е., $\sin \omega T = 1$.

$$\text{Откуда } \omega T = \frac{\pi}{2} + 2\pi n \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{III.19})$$

Такие значения ωT соответствуют моментам прекращения разряда (максимумам напряжения на озонаторе в положительных полупериодах).

Например, при $\omega T = \omega T_1 = \frac{\pi}{2}$ (рис. III.3)

Пусть теперь $\cos \omega t > 0$, тогда (при $U_n = U_r$) из уравнения (III.17) получим

$$U_r = \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} (\sin \omega T + 1) - U_r, \quad (\text{III.20})$$

откуда

$$\omega T = \arcsin \left[\frac{2U_r(C_g + C_n)}{U_0 C_g} - 1 \right] + 2\pi n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{III.21})$$

Такие значения ωT соответствуют моментам возникновения разряда в положительных полупериодах напряжения. Например, при

$$\omega T = \omega T_4 = \arcsin \left[\frac{2U_r(C_g + C_n)}{U_0 C_g} - 1 \right].$$

Приравняем теперь левую часть уравнения (III.17) к "- U_r ".

При $\cos \omega t < 1$ получим

$$-U_r = \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} (\sin \omega T - 1) + U_r, \quad (\text{III.22})$$

откуда

$$\omega T = \arcsin \left[1 - \frac{2U_r(C_g + C_n)}{U_0 C_g} \right] + 2\pi n \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{III.23})$$

Такие значения ωT соответствуют моментам возникновения разряда в отрицательных полупериодах напряжения на озонаторе. Например,

$$\omega T = \omega T_2 = \arcsin \left[1 - \frac{2U_r(C_g + C_n)}{U_0 C_g} \right] \quad (\text{рис. III.3})$$

Наконец, пусть $\cos \omega t > 0$. В таком случае

$$-U_r = \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} \sin \omega T + \frac{U_0 C_g}{C_g + C_n} - U_r, \quad (\text{III.24})$$

т.е., $\sin \omega T = 1$.

откуда

$$\omega T = \frac{\pi}{2} + 2\pi n = \frac{3}{2}\pi + 2\pi(n-1) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{III.25})$$

Такие значения ωT соответствуют моментам прекращения разряда в отрицательных полупериодах напряжения (максимумы напряжения на озонаторе).

Например, $\omega T = \omega T_3 = \frac{3}{2}\pi$ (рис. III.3)

Исследование уравнений (III.23) или (III.21) позволяет определить время существования разряда в течение каждого полупериода. При увеличении амплитуды приложенного к озонатору напряжения выражение в квадратных скобках (уравнение (III.23) стремится к единице, а следовательно, $\omega T \rightarrow \frac{\pi}{2}$. Таким образом, разряд в озонаторе существует все большую часть периода, и в пределе должен существовать в течение всего полупериода напряжения. При уменьшении напряжения на озонаторе выражение в квадратных скобках проходит через нуль и затем становится отрицательным. Так как синус не может быть меньше -1, то его значение является наименьшим, при котором выражение в квадратных скобках (уравнение (III.24) все еще сохраняет физический смысл. Приравняв это выражение "-1", получим

$$U_0 = U_r \frac{C_g + C_n}{C_g}.$$

Это напряжение представляет собой наименьшее напряжение на озонаторе, при котором возникает разряд, т.е. критическое напряжение U_k (уравнение (III.24)).

Выведенные соотношения позволяют также построить теоретическую динамическую характеристику озонатора ток-напряжение. График такой характеристики приведен на рис. III.4.

Аналогичным образом можно построить динамическую характеристику озонатора заряд-напряжение, о которой уже упоминалось выше и осциллограмма которой приведена на рис. III.5

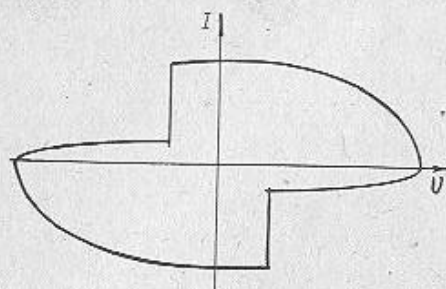


Рис. III.4. Динамическая характеристика ток-напряжение

При увеличении напряжения на озонаторе заряд на его электродах будет расти прямо пропорционально напряжению, причем наклон прямой будет определяться общей емкостью озонатора (отрезок OA на рис. III.5). Когда напряжение на озонаторе станет равным критическому напряжению U_k (точка A), в нем возникает разряд и увеличение заряда на электродах с ростом напряжения будет уже определяться емкостью диэлектрических барьеров (участок AB), причем напряжение на разрядном промежутке остается постоянным и равным отрезку OH. Увеличение заряда будет продолжаться до тех пор, пока напряжение на озонаторе не достигнет максимального (амплитудного) значения (точка B). В этот момент разряд в озонаторе прекращается, и заряд на электродах будет уменьшаться пропорционально напряжению, причем наклон прямой будет определяться общей емкостью озонатора (участок BC). В точке C напряжение на разрядном промежутке станет равным $-U_r$, разряд в озонаторе появляется вновь и уменьшение заряда будет пропорционально емкости диэлектрических барьеров (участок CD). В точке D напряжение на озонаторе достигает амплитудного значения $-U_0$, разряд прекращается, и в дальнейшем заряд изменяется пропорционально общей емкости озонатора (отрезок DF). В точке F разряд возникает вновь, и заряд снова увеличивается пропорционально емкости диэлектрических барьеров (отрезок FD). При периодическом изменении напряжения цикл будет повторяться, за исключением отрезка AO, который соответствует начальному переходному процессу.

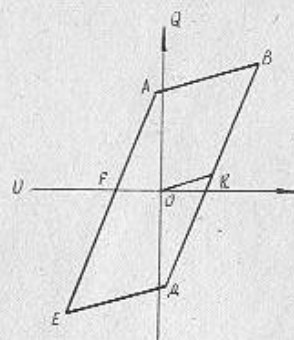


Рис. III.5. Динамическая характеристика заряд-напряжение

Таким образом, динамическая характеристика заряд-напряжение имеет вид параллелограмма. Ширина параллелограмма (отрезок GH) равна удвоенному напряжению горения разряда. Наклон боковых сторон соответствует емкости диэлектрических барьеров. Наклон верхней и нижней сторон определяется общей электрической емкостью озонатора.

3. Электрический ток в озонаторах

Выведенные соотношения позволяют определить эффективное и среднее значения тока, текущего через озонатор и найти их зависимость от электрических и конструктивных параметров [21].

Как известно, эффективное значение силы переменного тока выражается через мгновенное значение тока следующим образом:

$$I_{эфф} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T i^2 dt} = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} i^2 d(\omega t)}, \quad (III.26)$$

где i — мгновенное значение тока, T — период переменного тока.

Кривая тока, текущего через озонатор, имеет точки разрыва в моменты возникновения и прекращения разряда. Поэтому эффективное значение тока можно представить в виде:

$$I_{эфф} = \sqrt{\frac{1}{\pi} \int_{\pi/2}^{\omega t} \frac{U_0^2 C_d^2 \omega^2}{(C_d + C_n)^2} \cos^2(\omega t) d(\omega t) + \frac{1}{\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} U_0^2 C_n^2 \omega^2 \cos^2 \omega t d(\omega t)}. \quad (III.27)$$

Интегрирование проводится за половину периода тока, так как период функции $\cos^2 \omega t$ равен π , а кривая тока симметрична относительно оси абсцисс.

Пределы интегрирования выбраны таким образом, чтобы между ними лежала только одна точка разрыва ($\omega t = \pi/2$), а именно точка, соответствующая моменту возникновения разряда. Положение этой точки определяется уравнением (III.23)

Точки нижнего ($\frac{\pi}{2}$) и верхнего ($\frac{3\pi}{2}$) пределов соответствуют моментам прекращения разряда и определяются уравнениями (III.19) и (III.25). При этих пределах интегрирования первый интеграл в уравнении (III.27) соответствует той части полупериода

да, когда разряда в озонаторе нет и течет только ток смещения. Второй интеграл отвечает части полупериода, в течение которой в озонаторе происходит разряд. В это время ток через разрядный промежуток имеет активный характер.

После интегрирования уравнения (III.27) получим

$$I_{эфф} = \frac{U_0 C_g W}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{2 \left[\frac{C_n}{(C_g + C_n)^2} - 1 \right] \arccos \left[1 - \frac{2U_r(C_g + C_n)}{U_0 C_g} \right] + \left[\frac{C_n^2}{(C_g + C_n)^2} - 1 \right] \sin 2 \arccos \left[1 - \frac{2U_r(C_g + C_n)}{U_0 C_g} \right] - \frac{C_n^2}{(C_n + C_g)^2} - 3}, \quad (III.28)$$

или

$$I_{эфф} = \frac{U_0 C_g W}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{2AwT + A \sin 2WT - \pi(A-2)}, \quad (III.29)$$

где $A = \frac{C_n^2}{(C_g + C_n)^2} - 1$ представляет собой константу, зависящую только от конструктивных параметров озонатора, если пренебречь различием во влиянии температуры на C_g и C_n и влиянием давления и состава газа на C_n . Величина WT помимо конструктивных параметров зависит также от напряжения на озонаторе U_0 и напряжения на разрядном промежутке при существовании разряда U_r .

U_r в свою очередь зависит от величины разрядного промежутка озонатора, давления, температуры и состава газа в разрядном промежутке. Однако для данного озонатора и данных условий опыта

U_r также является константой. Таким образом, U_0 входит в уравнение (III.29) только в явном виде, поэтому это уравнение является выражением вольт-амперной характеристики озонатора $I_{эфф} = f(U_0)$.

Это выражение имеет физический смысл только при напряжениях не ниже критического, т.е. при $U_0 \geq \sqrt{2} U_k = U_r \frac{C_g + C_n}{C_g}$, где U_k - эффективное значение критического напряжения.

Если $U_0 < U_r \frac{C_g + C_n}{C_g}$, выражение под знаком арксинуса становится меньше "-1", что невозможно. В этих случаях расчет вольт-амперных характеристик должен проводиться по другому уравнению. Рассмотрим уравнение (III.29) при напряжении на озонаторе, равном критическому:

$$U_0 = \sqrt{2} U_k = U_r \frac{C_g + C_n}{C_g}. \quad (III.30)$$

При таком значении U_0 получим

$$\omega T = \arccos(-1) = \frac{3\pi}{2}.$$

Подставив это значение ωT в уравнение (III.29), найдем

$$I_{эфф} = \frac{U_0 C_g W}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{2A \frac{3\pi}{2} - \pi(A-2)} = \frac{U_0 C_g W}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{2\pi(A-1)},$$

или

$$I_{эфф} = \frac{U_0 W}{\sqrt{2}} \cdot \frac{C_g \cdot C_n}{C_g + C_n} = \frac{U_0}{\sqrt{2}} \cdot C_{об} W. \quad (III.31)$$

Эффективное значение силы тока согласно уравнению (III.31) зависит от эффективного значения напряжения на озонаторе $\frac{U_0}{\sqrt{2}}$, круговой частоты W и общей электрической емкости озонатора $C_{об}$.

Очевидно, что при напряжениях ниже критического изменение силы тока будет определяться уравнением (III.31), поэтому это уравнение является уравнением статической вольт-амперной характеристики озонатора $I_{эфф} = f(U_0)$ при напряжениях $U_0 < \sqrt{2} U_k$. Таким образом, до начала возникновения разряда в озонаторе при напряжениях $U_0 < \sqrt{2} U_k$ вольт-амперная характеристика его $I_{эфф} = f(U_0)$ представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат, причем наклон этой прямой определяется общей емкостью озонатора (прямая 1 на рис. III.6).

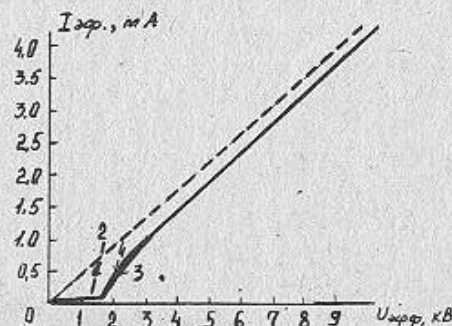


Рис. III.6. Вольт-амперная характеристика

Рассмотрим более подробно вольт-амперную характеристику озонатора при напряжениях, значительно превышающих критическое напряжение. Если напряжение на озонаторе настолько велико, что

$\frac{2U_r(C_s+C_n)}{U_0 C_s} \ll 1$, так что значением $\frac{2U_r(C_s+C_n)}{U_0 C_s}$ можно пренебречь по сравнению с единицей, то $\omega T \approx \arcsin 1 = \frac{\pi}{2}$ и

$$I_{эфф} = \frac{U_0 C_s \omega}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\pi A - \pi(A-2)} = \frac{U_0}{\sqrt{2}} C_s \omega. \quad (\text{III.32})$$

Легко показать, что выражение (III.32) является уравнением асимптоты выражения (III.29).

Таким образом, при увеличении напряжения на озонаторе его статическая вольт-амперная характеристика $I_{эфф} = f(U_0)$ будет асимптотически приближаться также к прямой линии, проходящей через начало координат, но имеющей больший наклон, определяемый емкостью диэлектрических барьеров озонатора C_s (прямая 2 на рис. III.6). Следует отметить, что точное приближение характеристики к прямой 2 происходит при столь больших напряжениях на озонаторе, которые невозможны на опыте из-за электрического пробоя барьеров озонатора.

Таким образом, в целом статическая вольт-амперная характеристика озонатора имеет \int -образную форму и определяется совокупностью уравнений (III.31) и (III.29). При напряжениях на озонаторе ниже критического ($U_0 < \sqrt{2} U_k$) справедливо уравнение (III.29), при напряжениях больше критического ($U_0 > \sqrt{2} U_k$) - уравнение (III.31). При критическом напряжении ($U_0 = \sqrt{2} U_k$) справедливы оба уравнения, так как в этой точке уравнение (III.31) переходит в уравнение (III.29).

Для сравнения теоретических выводов с экспериментальными данными воспользуемся вольт-амперными характеристиками озонаторов $I_{эфф} = f(U_0)$, полученными Е.Брине [8]. Е.Брине определял эффективное значение силы тока через озонатор путем измерения эффективного значения падения напряжения на активном сопротивлении, включенном последовательно с озонатором, электростатическим вольтметром. Приводимые им геометрические размеры озонатора [12] позволяют провести теоретический расчет вольт-амперных характеристик.

На рис. III.6. изображена рассчитанная вольт-амперная характеристика (кривые 1, 3) вместе с экспериментальной вольт-ампер-

ной характеристикой Е.Брине (кривые 1, 4).

Экспериментальная характеристика действительно имеет \int -образную форму. Рассчитанная характеристика удовлетворительно согласуется с экспериментальной вольт-амперной характеристикой. Наибольшие расхождения имеют место лишь в области напряжений от 1,8 до 2,7 кВ.

Следует отметить, что уравнение (III.29) вольт-амперной характеристики озонатора $I_{эфф} = f(U_0)$ довольно сложно и неудобно для использования. Кроме того ниже будет показано, что само применение эффективного значения силы тока в случае тока через озонатор не всегда оправдано.

В этом случае более приемлемо среднее значение силы тока, тем более, что вольт-амперные характеристики озонаторов $I_{cp} = f(U_0)$ более просты.

Как известно, среднее значение силы тока определяется соотношением

$$I_{cp} = \frac{2}{T} \int_0^{T/2} i dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} i d(\omega t). \quad (\text{III.33})$$

Отсюда среднее значение силы тока, протекающего через озонатор, равно:

$$I_{cp} = \frac{1}{\pi} \int_{\pi/2}^{\omega T} \frac{U_0 C_s \omega}{C_s + C_n} \cos \omega t d(\omega t) + \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} U_0 C_s \omega \cos \omega t d(\omega t), \quad (\text{III.34})$$

где

$$\omega T = \arcsin \left[1 - \frac{2U_r(C_s+C_n)}{U_0 C_s} \right].$$

Кривая тока и в этом случае рассматривается как разрывная функция, имеющая разрывы в моменты возникновения и прекращения разряда в озонаторе. Выбор пределов интегрирования и физический смысл отдельных интегралов определяются точно так же, как при выводе уравнения вольт-амперной характеристики $I_{эфф} = f(U_0)$. После интегрирования и подстановки пределов получим:

$$I_{cp} = \frac{U_0 C_s C_n \omega}{\pi(C_s + C_n)} \left\{ \left[1 - \frac{2U_r(C_s+C_n)}{U_0 C_s} \right] - 1 \right\} -$$

$$-\frac{U_0 C_d \omega}{\pi} \left\{ -1 - \left[1 - \frac{2U_r (C_d + C_n)}{U_0 C_d} \right] \right\}, \quad (\text{III.35})$$

$$\text{или} \quad I_{cp} = -\frac{2}{\pi} (U_0 - U_r) C_d \omega. \quad (\text{III.36})$$

Знак "минус" перед правой частью уравнения (III.36) появился из-за того, что интегрирование тока проводилось в его отрицательном полупериоде. Так как при определении среднего значения силы тока имеет смысл только его абсолютное значение, то знак "минус" в уравнении (III.36) можно опустить. Множитель $\frac{2}{\pi}$ в уравнении (III.36) представляет собой переходный коэффициент от амплитудного значения напряжения к его среднему значению.

Уравнение

$$I_{cp} = \frac{2}{\pi} (U_0 - U_r) C_d \omega \quad (\text{III.37})$$

является уравнением статической вольт-амперной характеристики озонатора $I_{cp} = f(U_0)$. Оно фактически совпадает с выведенным из экспериментальных данных уравнением этой характеристики (уравнение III.25).

Уравнение (III.37) показывает, что среднее значение силы тока через озонатор линейно растет при увеличении напряжения на озонаторе, причем наклон прямой определяется емкостью диэлектрических барьеров озонатора.

Согласно этому уравнению, ток через озонатор становится равным нулю уже при $U_0 = U_r$, что явно противоречит опытным данным. Это объясняется тем, что уравнение (III.37) справедливо только при напряжениях, при которых в озонаторе может происходить разряд, т.е. при напряжениях больше критического ($U_0 > \sqrt{2} U_k = U_r \cdot \frac{C_d + C_n}{C_d}$).

Изменение силы тока при напряжениях ниже критического описывается другим уравнением, которое можно легко получить из уравнения (III.37), применив его к точке, в которой напряжение на озонаторе равно критическому.

Выражая в уравнении (III.37) U_r через U_0 по уравнению (III.30), получим

$$I_{cp} = \frac{2}{\pi} \left(U_0 - \frac{U_0 C_d}{C_d + C_n} \right) C_d \omega = \frac{2}{\pi} U_0 C_{os} \omega. \quad (\text{III.38})$$

Это уравнение представляет собой обычное уравнение для расчета среднего значения силы тока, протекающего через конденсатор емкости C_{os} .

Оно применимо для расчета тока через озонатор при напряжениях меньше критического, когда озонатор представляет собой простой конденсатор. Таким образом, статическая вольт-амперная характеристика озонатора $I_{cp} = f(U_0)$ определяется совокупностью уравнений (III.38) и (III.37).

Когда напряжение на озонаторе равно критическому, справедливы оба уравнения, т.к. в этой точке уравнение (III.38) переходит в уравнение (III.37).

Таким образом, статическая вольт-амперная характеристика озонатора должна состоять из двух пересекающихся прямолинейных отрезков, наклоны которых определяются общей электрической емкостью озонатора (при $U_0 < \sqrt{2} U_k$) и емкостью диэлектрических барьеров (при $U_0 > \sqrt{2} U_k$).

Одна из таких характеристик для лабораторных озонаторов приведена на рис. III.7. Точки на этой характеристике

экспериментальные, определенные при скорости протекания кислорода 30 л/час. Прямые рассчитаны теоретически с использованием величины U_r , определенной по осциллограммам динамических характеристик озонаторов заряд-напряжение. При сравнительно больших напряжениях (выше 7 кВ) напряжение на разрядном промежутке при существовании разряда примерно постоянно и составляет около 3350 В. При более низких напряжениях напряжение горения несколько уменьшается.

Аналогичные вольт-амперные характеристики, состоящие из двух прямолинейных отрезков, получены А.Эдельманом [22], С.Цуда, И.Сато и К.Тахаро [9].

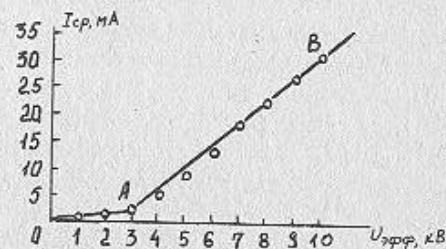


Рис. III.7. Вольт-амперная характеристика

4. Активная мощность озонаторов

Как отмечалось выше, активная мощность играет решающую роль в определении химического действия разряда. Поэтому при изучении кинетики химических реакций в разряде необходимо знать активную мощность разряда и ее зависимость от различных параметров. Таким образом, расчет активной мощности является одной из основных задач электрической теории озонаторов. Этот расчет тем более важен, что экспериментальное измерение активной мощности разряда в озонаторе, как, впрочем, и многих других форм разряда, затруднительно [23]. Обычные экспериментальные методы измерения мощности из-за искажения кривых тока в этих случаях недостаточно точны [15]. Калориметрический метод более надежен, но экспериментально сложен [12].

Первые попытки расчета активной мощности озонаторов были основаны на предположении о наличии сдвига фаз между током и напряжением на озонаторе 3. Ошибка в определении активной мощности озонаторов по этому методу вносилась, во-первых, за счет неточности определения вольт-амперной мощности из-за трудности измерения эффективных значений тока через озонатор, и, во-вторых, что более важно, за счет того, что коэффициент мощности, обычно отождествляемый с $\cos \varphi$ совершенно безосновательно принимался равным 0,2-0,3. Более точный, но по сути дела, эмпирический метод расчета мощности озонаторов предложен Т. Менли [7]. Этот метод основан на измерении площади осциллограмм заряд-напряжение. На основе этих осциллограмм Т. Менли предложил наиболее точную формулу для расчета активной мощности.

Активную мощность разряда в озонаторе можно рассчитать [24] на основе выведенных уравнений для мгновенных значений тока через озонатор.

Как известно, активная мощность в цепи переменного тока при любых формах кривых тока и напряжения можно определить по уравнению

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T i U dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} i U d(\omega t). \quad (III.39)$$

Кривые тока и напряжения на озонаторе симметричны относительно оси абсцисс, поэтому интегрирование можно проводить в пределах одного полупериода.

Поступая точно так же, как при выводе уравнения вольт-

-амперных характеристик озонаторов, а именно, разбивая разрывную функцию тока на две части и выбирая пределы интегрирования таким образом, чтобы кривая тока имела только одну точку разрыва (момент возникновения разряда), получаем:

$$P' = \frac{1}{\pi} \int_{\pi/2}^{\omega T} U_0 \sin \omega t \frac{U_0 C_0 C_r \omega}{C_0 + C_r} \cos \omega t d(\omega t) + \\ + \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} U_0 \sin \omega t \cdot U_0 C_0 \omega \cos \omega t d(\omega t), \quad (III.40)$$

где, как и раньше,

$$\omega T = \arcsin \left[1 - \frac{2U_r(C_0 + C_r)}{U_0 C_0} \right].$$

После интегрирования и подстановки пределов, получим

$$P = U_r \left[\frac{2}{\pi} (U_0 - U_r) C_0 \omega - \frac{2}{\pi} U_r C_r \omega \right]. \quad (III.41)$$

По этому уравнению можно рассчитать активную мощность озонатора, зная его геометрические размеры, диэлектрическую постоянную материала электродов и напряжение горения разряда для данного разрядного промежутка.

Рассмотрим более подробно физический смысл уравнения (III.41). Первое слагаемое в квадратных скобках тождественно уравнению (III.36) вольт-амперной характеристики озонатора $I_{cr} = f(U_0)$ для напряжений выше критического. Таким образом, это слагаемое представляет собой среднее значение тока через озонатор при напряжении на нем, равном U_0 . Используя соотношение (III.30), второе слагаемое в квадратных скобках в уравнении (III.41) можно привести к виду

$$\frac{2}{\pi} U_r C_r \omega = \frac{2}{\pi} \frac{U_{0,k} C_r C_0}{C_0 + C_r} = \frac{2}{\pi} U_{0,k} \cdot C_{0\sigma} \omega, \quad (III.42)$$

где $U_{0,k}$ - амплитудное значение критического напряжения на озонаторе.

Сравнивая выражение (III.42) с уравнением (III.41), можно заметить, что второе слагаемое в квадратных скобках уравнения (III.41) равно среднему значению тока через озонатор, когда напряжение на нем равно критическому. Естественно назвать такой ток критическим (I_{cr}). Критический ток равен току, те-

кущему через озонатор в момент, когда при повышении напряжения в озонаторе начнет возникать разряд, или, наоборот, когда при понижении напряжения на озонаторе, в котором происходил разряд, этот разряд начнет прекращаться. Критический ток соответствует току, при котором происходит излом вольт-амперных характеристик.

Таким образом, из уравнения (III.41) получим

$$P = U_r (I_{cp} - I_{кр}). \quad (\text{III.43})$$

Уравнение (III.43) имеет простой физический смысл. I_{cp} представляет собой общее количество электрического заряда, прошедшего через разрядный промежуток озонатора. В момент, когда в разрядном промежутке не происходит разряда, через него проходит ток смещения. При напряжении на озонаторе, равном критическому или больше него, ток смещения через озонатор равен критическому току. Таким образом, разность $I_{cp} - I_{кр}$ в уравнении (III.43) представляет собой активный ток через разрядный промежуток, т.е. количество электрического заряда, прошедшее через разрядный промежуток в течение 1 сек. в виде активного тока. Так как напряжение на разрядном промежутке во время разряда постоянно и равно U_r , активная мощность разряда должна быть равна произведению этого напряжения на количество электрического заряда, прошедшее через озонатор в течение 1 сек., т.е. на активный ток.

Можно заметить, что уравнение (III.43) не учитывает мощность диэлектрических потерь в электродах озонатора. Действительно, измерения показали, что мощность диэлектрических потерь внутри диэлектрических барьеров озонатора пренебрежимо мала по сравнению с мощностью, рассеиваемой в разрядном промежутке.

Согласно уравнению (III.41), активная мощность является линейной функцией напряжения на озонаторе. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси напряжений, можно найти, приравняв активную мощность нулю.

$$U_r \left[\frac{2}{\pi} (U_0 - U_r) C_\delta \omega - \frac{2}{\pi} U_r C_n \omega \right] = 0, \quad (\text{III.44})$$

откуда

$$U_0 = U_r \frac{C_n + C_\delta}{C_\delta}.$$

Сравнивая с уравнением (III.30), видим, что это напряжение равно критическому. Этого следовало ожидать, так как при отсутствии

разряда активная мощность должна быть равна нулю.

Наклон прямой определяется соотношением

$$\frac{dP}{dU_0} = \frac{2}{\pi} U_r C_\delta \omega = 4 U_r C_\delta \nu, \quad (\text{III.45})$$

где ν — частота в пер. в сек.

Таким образом, зависимость активной мощности от напряжения представляет собой прямую, секущую ось напряжений при критическом напряжении и имеющую коэффициент наклона, пропорциональный напряжению горения разряда, емкости диэлектрических барьеров и частоте тока.

На рис. III.8. приведены зависимости мощности разряда от напряжения для модельного озонатора с диэлектрическим барьером из эмали 26I при частотах: 1-3000; 2-4000; 3-5000; 4-6000 Гц. Графики имеют прямолинейный вид и пересекают ось абсцисс при критическом напряжении.

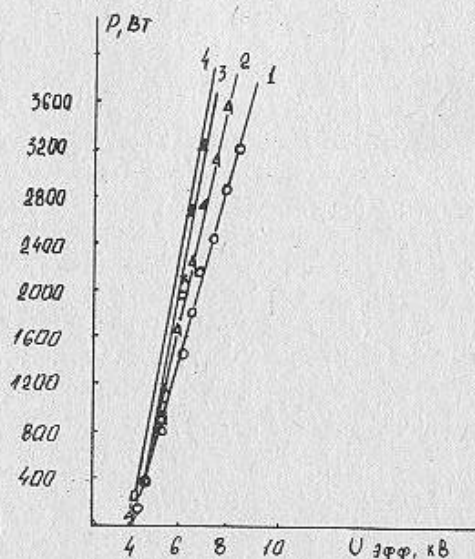


Рис. III.8. Зависимость активной мощности разряда от напряжения

5. Коэффициент мощности озонаторов

При расчете устройств, питающих озонатор электрическим током, необходимо знать коэффициент мощности озонаторов, т.е. отношение его активной мощности и вольт-амперной мощности потребляемого электрического тока.

Коэффициент мощности играет важную роль при определении конструкции озонатора и при выборе наиболее оптимального электрического режима его работы. Установление зависимости коэффициента мощности от различных параметров позволяет найти такое сочетание этих параметров, которое соответствует наиболее полному использованию подводимой к озонатору электрической энергии.

О величине коэффициента мощности озонаторов и о его зависимости от различных параметров в литературе имеются весьма противоречивые данные. А.Эвель [25], изучая зависимость коэффициентов мощности от напряжения для озонаторов с различной величиной разрядного промежутка, нашел, что коэффициент мощности при увеличении напряжения проходит через максимум. По его данным коэффициент мощности при увеличении разрядного промежутка растет и достигает значений порядка 0,8–0,9. Е.Варбург и Л.Лейтхаузер [3] пришли к аналогичным результатам. Они нашли, кроме того, что повышение частоты с 50 до 160 Гц приводит к увеличению коэффициента мощности от 0,32 до 0,54. При дальнейшем увеличении частоты коэффициент мощности продолжает расти, а затем снова уменьшается. В.Нернст [26] при осциллографическом изучении разряда в озонаторах, в противоположность ранее упомянутым авторам, пришел к выводу, что коэффициент мощности не зависит от напряжения на озонаторе, а при постоянном напряжении увеличивается с ростом частоты. Увеличение разрядного промежутка по Нернсту также приводит к росту коэффициента мощности.

В.Зусс и Е.Брине [8], определяя мощность разряда в озонаторе калориметрическим методом, получили значения коэффициента мощности разряда от 0,11 до 0,37. Они также нашли, что коэффициент мощности зависит от скорости потока газа через озонатор и от давления газа. Сравнивая эти выводы, можно заметить, что они во многом противоречат друг другу. Согласие имеется только в отношении влияния на коэффициент мощности величины разрядного промежутка. Причиной такого разнообразия и неопределенности значений коэффициента мощности является сложность его зависи-

мости от различных конструктивных и электрических параметров, а также от давления, температуры, скорости потока и состава газа в разрядном промежутке озонатора.

Кроме того, на точность полученных различными авторами результатов, безусловно, оказывали влияние трудности экспериментального определения активной и вольт-амперной мощности озонаторов, тем более, что различные авторы пользовались различными методами измерений коэффициента мощности. Например, при экспериментальном осциллографическом определении мощности некоторые из них допускали существенные ошибки. Так Х.Беккер [27] нашел, что при частоте 50 Гц в стеклянных электродах озонатора может рассеиваться до 30% всей подводимой к нему электрической энергии. Этот вывод замедомо ошибочен.

За коэффициент мощности часто принимался $\cos \varphi$, т.е., считалось, что напряжение и ток сдвинуты по фазе. Возможность сдвига фаз кривых тока и напряжения основывалась на представлении озонатора в виде трех последовательно соединенных конденсаторов, средний из которых зашунтирован постоянным активным сопротивлением. Непригодность подобной эквивалентной схемы озонатора была показана выше.

Величину коэффициента мощности и его зависимость от различных параметров можно определить [28] из рассмотренных выше теоретических представлений. Прежде всего заметим, что сдвиг фаз между током и напряжением на озонаторе практически всегда равен $\pi/2$. Отсутствие сдвига фаз между током и напряжением, отличного от $\pi/2$, говорит о необходимости использования общего выражения для определения коэффициента мощности, как отношения активной и вольт-амперной мощностей озонатора. Определение активной мощности не вызывает сомнений. Этого нельзя сказать о вольт-амперной мощности. Обычное ее определение как произведения эффективных значений тока и напряжения приводит к сложным выражениям для коэффициента мощности озонатора, имеющими при $C_g \rightarrow \infty$ и $C_n \rightarrow 0$ пределом не единицу, а $\sqrt{2}$.

Более простое выражение для коэффициента мощности, имеющее пределом при $C_g \rightarrow \infty$ и $C_n \rightarrow 0$ только 1, получается при использовании вольт-амперной мощности в виде произведения амплитудного значения напряжения на среднее значение силы тока. Такое выражение коэффициента мощности удобнее для практического использования. Рассмотрим уравнения для коэффициента мощности при этих двух его определениях. Из уравнений для активной мощности (III.41)

и эффективного значения силы тока (III.29), получим

$$\eta = \frac{P}{P_{\text{эфф}} I_{\text{эфф}}} = \frac{4\sqrt{2}(U_0)[(U_0 - U_r)C_s - U_r C_n]}{\sqrt{A} U_0^2 C_s \sqrt{2A\omega T + A \sin 2\omega T - \pi(A-2)}}, \quad (\text{III.46})$$

где

$$\omega T = \arccos \sin \left[1 - \frac{2U_r(C_s + C_n)}{U_0 C_s} \right]$$

и

$$A = \frac{C_n^2}{(C_s + C_n)^2} - 1.$$

Из этого выражения видно, что коэффициент мощности не зависит от частоты (если только от нее не зависит U_r), кроме того, η обращается в нуль при критическом напряжении (при этом напряжении обращается в нуль активная мощность). Общий вид зависимости коэффициента мощности от напряжения приведен на рис. III.9 (кривая I). Эта кривая рассчитана по уравнению (III.47) при $U_r = 4000$ В, $C_s = 900$ нФ и $C_n = 100$ нФ.

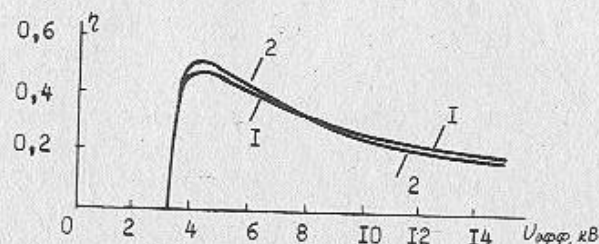


Рис. III.9. Зависимость коэффициента мощности от напряжения

Из графика видно, что коэффициент мощности при напряжениях выше критического быстро растет, проходит через максимум и затем асимптотически стремится к нулю при бесконечно больших напряжениях.

Более простое выражение для коэффициента мощности получается при использовании амплитудного значения напряжения и среднего значения силы тока. В этом случае согласно уравнениям (III.41) и (III.37) получим:

$$\eta' = \frac{P}{U_0 I_{\text{эфф}}} = \frac{U_r [(U_0 - U_r) C_s - C_n U_r]}{U_0 (U_0 - U_r) C_s}, \quad (\text{III.47})$$

или после упрощения

$$\eta' = \frac{U_r}{U_0} \left[1 - \frac{U_r C_n}{(U_0 - U_r) C_s} \right]. \quad (\text{III.48})$$

Уравнение можно переписать также в вид

$$\eta' = \left(\frac{U_r}{U_0} \right) \left[1 - \frac{\left(\frac{U_r}{U_0} \right) \cdot \left(\frac{C_n}{C_s} \right)}{1 - \left(\frac{U_r}{U_0} \right)} \right]. \quad (\text{III.49})$$

Из уравнения (III.50) видно, что коэффициент мощности зависит только от двух величин — $\left(\frac{U_r}{U_0} \right)$ и $\left(\frac{C_n}{C_s} \right)$, играющих роль своего рода безразмерных критериев подобия. Зависимость η' от напряжения, рассчитанная при тех же, что и выше, значениях параметров, приведена на рис. III.9 (кривая 2).

Как видно из рисунка, общий вид зависимости η' от напряжения аналогичен виду зависимости η . Различия между ними связаны с коэффициентом формы кривой тока и его зависимостью от напряжения. Если бы коэффициент формы кривой тока равнялся I, II при всех напряжениях, т.е. кривая тока не была искажена, то зависимости η и η' от напряжения отличались бы только масштабом.

В последних разделах были рассмотрены основные электрические характеристики и приведены методы расчета активной мощности и коэффициентов мощности озонаторов. Выведенные уравнения позволяют определить зависимость работы озонатора как электрического прибора от различных параметров. Среди них в первую очередь следует отметить частоту тока и величину напряжения на разрядном промежутке. Напряжение в свою очередь зависит от многих факторов, главными из которых являются величина разрядного промежутка и свойства (давление и состав), находящегося в нем газа. Особую роль в последнем случае играют химические реакции, которые могут происходить в газе при разряде. Они изменяют состав газа и тем самым вызывают изменение напряжения на разрядном промежутке.

6. Влияние частоты тока на электрические характеристики озонатора

Увеличение частоты питающего озонатор электрического тока имеет существенное практическое значение, так как позволяет увеличить мощность озонатора, не меняя его геометрических размеров. Повышение мощности при увеличении частоты практически неограничено, однако при больших частотах может снизиться эффективность

синтеза озона, поэтому частота обычно ограничивается пределами звукового диапазона или даже частотой до 10 кГц. Изучению влияния частоты тока на работу озонаторов посвящен ряд работ [29]. Из этих работ можно сделать общий вывод о повышении мощности при увеличении частоты. Нами было изучено влияние частот на работу лабораторного цельностеклянного озонатора до 3 кГц [30] и модельного озонатора до 10 кГц [31].

Остановимся на рассмотрении результатов, полученных на модельном озонаторе М1. В качестве диэлектрического барьера использовались эмали И513Ц, УЭС-200, УЭС-300. Синтез озона осуществлялся из кислорода при постоянном давлении 0,5 ати, влажность исходного кислорода поддерживалась в пределах ppm_{H_2O} 50-60. Температура охлаждающей воды 2-5 °С.

На рис. III.10. представлены вольт-амперные характеристики для эмали УЭС-300, полученные при скорости потока кислорода 1000 л/ч.

Из вида этих характеристик можно прежде всего сделать вывод о том, что напряжение горения разряда не зависит от частоты тока. Не зависит от частоты также и критическое напряжение. Влияние частоты тока на вольт-амперные характеристики озонатора при напряжениях ниже и выше критического можно описать уравнениями (III.37) и (III.38). Согласно этим уравнениям частота тока должна влиять на наклон участков характеристик, соответствующих напряжениям на озонаторе ниже и выше критического, при-

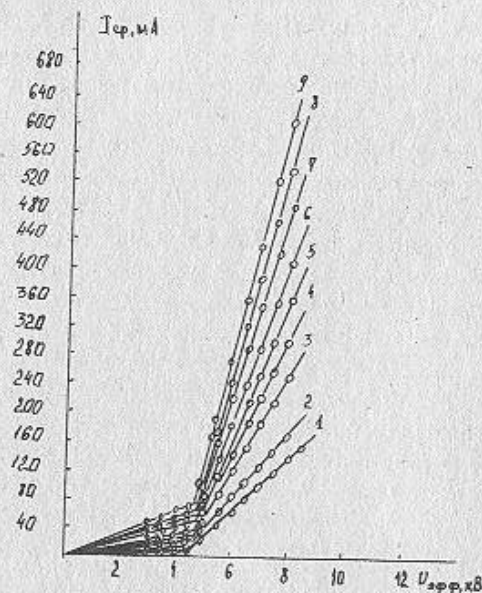


Рис. III.10. Вольт-амперные характеристики озонатора при различных частотах: 1-2000; 2-3000; 3-4000; 5-6000; 6-7000; 8-9000; 9-10000 Гц; 4-5000 Гц

чем коэффициенты наклона участков должны быть линейными функциями частоты тока. Экспериментальные данные подтверждают эти выводы. Результаты опытов согласуются с выводом о том, что критический ток (уравнение III.45) через озонатор также является линейной функцией от частоты.

Для изучения химических реакций в разряде наиболее существенным является определение влияния частоты на эффективную мощность разряда. Иногда неучет изменения мощности при изменении частоты приводит к неправильным выводам о специфическом влиянии частоты на протекание химических реакций.

Влияние частоты тока на активную мощность разряда в озонаторе зависит от режима работы озонатора, при котором сравнивается мощность. Изменение частоты приводит к изменению других электрических параметров, поэтому при сравнении мощности при различных частотах можно потребовать сохранения постоянства только одного из них, в первую очередь постоянства напряжения или силы тока.

В первом случае, преобразуя уравнение (III.44), для зависимости мощности от частоты тока получим:

$$P = \frac{2}{\pi} C_p \omega U_r (U_0 - U_k). \quad (III.50)$$

Так как U_r и U_k не зависят от частоты, при постоянном напряжении активная мощность озонатора должна быть прямо пропорциональна частоте тока.

Приведенные на рис. III.11 данные зависимости активной мощности от частоты 2000-10000 Гц при напряжении 6,5; 7,0; 7,5 кВ для эмали УЭС-300 показывают, что при постоянном напряжении активная мощность прямо пропорциональна частоте.

Среди немногих работ, посвященных изучению синтеза озона при частотах до 10 000 Гц, обращает на себя внимание работа А.Штарка [32], в которой по экспериментальным данным сделан вывод, что зависимость активной мощности разряда от частоты имеет прямолинейный характер.

Иная зависимость мощности от частоты должна наблюдаться при постоянной силе тока. В этом случае для мощности озонатора из уравнений (III.44) и (III.46) можно получить

$$P = U_r (I_{cp} - \frac{2}{\pi} C_n U_r \omega). \quad (III.51)$$

Таким образом, при постоянном среднем значении тока через озонатор мощность разряда должна линейно убывать с ростом частоты.

При изучении химического действия разряда важно выбрать такие условия, когда при одновременном изменении напряжения, силы тока и частоты активная мощность озонатора будет оставаться постоянной.

Так как частота не влияет на U_r , то согласно уравнению (III.46), постоянство активной мощности можно достичь, сохраняя постоянной величину активного тока ($I_{ap} = I_{kp}$) через разрядный промежуток. В табл. III.I приведены результаты экспериментального калориметрического определения активной мощности разряда при различных значениях частоты и активного тока для лабораторного цельностеклянного озонатора.

Таблица III.I.
Результаты экспериментального калориметрического определения активной мощности при различных частотах, Вт

Частота ν , Гц	Сила тока, мА			
	: 2,5	: 5	: 10	: 15
300	7,5	14,0	31	47
600	7,6	14,1	28	46,5
900	7,7	14,0	32	48,0
1500	7,8	14,1	31	46,5
2500	7,6	14,1	31	47,0
3000	7,5	14,3	30,5	47,0

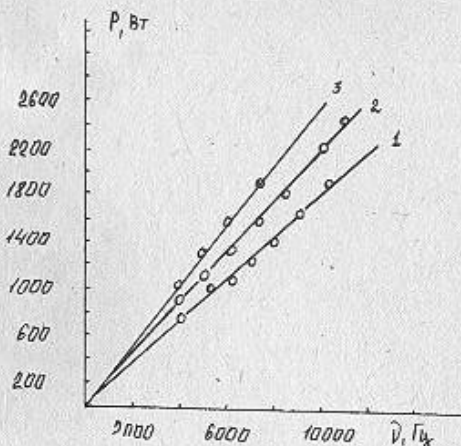


Рис. III.II. Зависимость активной мощности разряда в озонаторе от частоты при напряжении:
1-6,5; 2-7,0; 3-7,5 кВ

I	2	3	3	5
	7,6	14,1	30,8	47,0
	7,75	15,5	31,0	46,5

Как можно видеть из таблицы, активная мощность при постоянном значении активного тока действительно не зависит от частоты.

Влияние частоты тока на коэффициент мощности озонаторов также зависит от условий проведения опытов. При постоянном напряжении, как это можно видеть из уравнения (III.49) коэффициент мощности η не зависит от частоты. При постоянной силе тока зависимость коэффициента мощности от частоты имеет более сложный вид.

7. Электрические характеристики и величина разрядного промежутка

Величина разрядного промежутка является основным конструктивным параметром озонатора. От нее зависит электрическая емкость разрядного промежутка и, что более важно, напряжение на разрядном промежутке, при котором возникает разряд. Естественно, что этот вопрос затрагивался в ряде работ [12, 25, 29], однако эти работы имели чисто экспериментальный характер.

Выше (глава II.6) приводятся результаты работы по влиянию разрядного промежутка с соответствующими теоретическими выводами. Были изучены электрические характеристики семи озонаторов с различными разрядными промежутками. В работе применялась конструкция озонаторов со сменным внутренним электродом. Опыты проводились при постоянной скорости потока кислорода через озонатор 100 л/час. Давление газа в установках составляло 780 мм рт ст., температура воды, охлаждающей электрода озонатора, -23°C , частота электрического тока — 1250 Гц.

Изменение разрядного промежутка по разному сказывается на участках вольт-амперных характеристик, соответствующих напряжениям ниже и выше критического.

При напряжениях ниже критического наклон вольт-амперной характеристики определяется общей электрической емкостью озонатора. Вводя величину разрядного промежутка d , так что $C_n = \frac{C_p}{d}$, для общей емкости озонатора получим:

$$\frac{1}{C_{\text{сд}}} = \frac{1}{C_{\text{с}}} + \frac{d}{C_n} \quad (\text{III.52})$$

Таким образом, если озонаторы достаточно идентичны (постоянство $C_{\text{с}}$ у различных озонаторов), то обратная величина наклона начальных участков характеристик должна быть линейной функцией величины разрядного промежутка. На рис. III.12. приведена подобная зависимость. Из рисунка видно, что экспериментальные данные подтверждают сделанные выводы.

При напряжениях выше критического наклон характеристик зависит только от емкости диэлектрических барьеров и, следовательно, не должен меняться при изменении величины разрядного промежутка. Эти участки характеристик должны проходить параллельно друг другу. На опыте, однако, для озонаторов с большими разрядными промежутками наблюдаются отклонения, на причины которых указывалось выше.

Изменение разрядного промежутка должно приводить к сдвигу вольт-амперных характеристик вдоль оси напряжений. Этот сдвиг связан с зависимостью напряжения горения разряда (U_r) от величины разрядного промежутка.

Напряжения на разрядном промежутке при первичном возникновении разряда в некотором смысле напоминают напряжения "пробоя" разрядного промежутка. Поэтому в дальнейшем, правда довольно условно, мы будем называть эти напряжения "напряжениями пробоя".

Наблюдается линейная зависимость напряжения пробоя от величины разрядного промежутка. Эта зависимость описывается уравнением:

$$U_{\text{пр}} = 0,7 + 1,9d, \quad (\text{III.53})$$

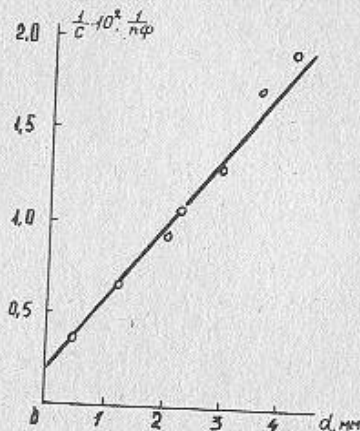


Рис. III.12. Зависимость обратных величин электрических емкостей озонаторов от величины разрядного промежутка

где $U_{\text{пр}}$ — напряжение пробоя, кВ;

d — величина разрядного промежутка, мм.

Подобная зависимость говорит о том, что в этом случае выполняется закон Пашени, т.е. осуществляется форма разряда, близкая к начальной стадии возникновения самостоятельного разряда. Однако величина градиента потенциала (19,7 кВ/см) несколько меньше пробивного потенциала для воздуха при атмосферном давлении.

Напряжение пробоя примерно равно напряжению горения разряда (U_r) для озонаторов с малыми разрядными промежутками. Для озонаторов с большими разрядными промежутками $U_{\text{кр}}$ и $U_{\text{пр}}$ можно считать близкими друг другу при токе через озонатор приближающемся к критическому.

Уравнение (III.53) позволяет вычислить зависимость среднего значения тока через озонатор от величины разрядного промежутка при постоянном напряжении (если только в силу отмеченного выше ток через озонаторы с большими разрядными промежутками при этом напряжении близок к критическому). При постоянном напряжении средний ток через озонатор должен быть убывающей линейной функцией от величины разрядного промежутка.

Вольт-амперная мощность, если ее определять как произведение амплитудного значения напряжения на среднее значение силы тока, также будет при постоянном напряжении убывающей функцией от величины разрядного промежутка.

Активную мощность озонаторов с различными разрядными промежутками можно вычислить, подставив в уравнение (III.4I) величины U_r и C_n как функции d .

Активная мощность озонаторов сначала растет с увеличением разрядного промежутка, проходит через максимум и затем резко падает, обращаясь в нуль. При постоянной силе тока кривая зависимости активной мощности от величины разрядного промежутка не имеет экстремальных точек. Активная мощность озонатора при постоянном токе монотонно возрастает с увеличением разрядного промежутка.

8. Зависимость электрических характеристик от давления газа в разрядном промежутке

Давление газа в разрядном промежутке должно оказывать различное влияние на части вольт-амперных характеристик озонаторов,

соответствующие напряжениям ниже и выше критического.

При напряжениях ниже критического наклон характеристики определяется общей электрической емкостью озонатора. Эта емкость вообще зависит от давления газа в разрядном промежутке, так как с изменением давления изменяется диэлектрическая постоянная газа, а, следовательно, и электрическая емкость разрядного промежутка. Однако это изменение настолько незначительно, что оно практически не скажется на вольт-амперных характеристиках. Поэтому точки, соответствующие различным давлениям, должны ложиться на одну прямую.

При напряжениях выше критического наклон характеристик не должен зависеть от давления, так как определяется емкостью диэлектрических барьеров, на которую давление газа влияния не оказывает. Однако давление газа будет влиять на напряжение горения разряда, так что с ростом давления напряжение горения должно увеличиваться.

Следовательно, при напряжениях выше критического характеристики, соответствующие различным давлениям, должны быть параллельны друг другу и сдвигаться с ростом давления в сторону больших напряжений. Эта зависимость может быть осложнена искажениями вольт-амперных характеристик, особенно у озонаторов с большими разрядными промежутками.

На рис. III.13. приведены [33] характеристики озонаторов с разрядным промежутком 0,5 мм, снятые при давлениях 160, 320, 440, 620 и 780 мм рт.ст. Характеристики снимались при скорости потока кислорода 100 л/ч, температуре воды, охлаждающей электроды, 23 °С, частоте тока 1250 Гц. Общий вид характеристик согласуется со сделанными выше выводами.

На рис. III.14 приведены графики зависимости напряжения горения разряда от давления для озонаторов с разрядными промежутками 0,5; 2; 4 мм.

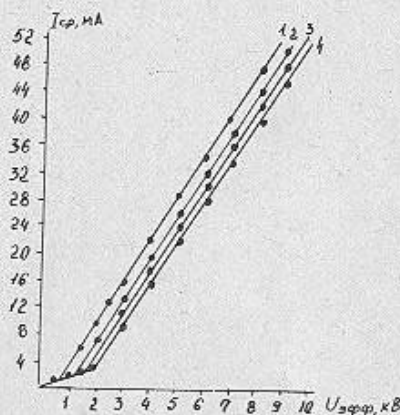


Рис. III.13. Вольт-амперные характеристики озонатора при различных давлениях: 1-160; 2-320; 3-440; 4-620 мм рт.ст.

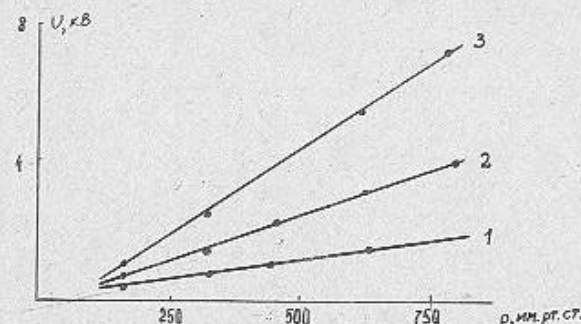


Рис. III.14. Зависимость напряжения горения разряда от давления для озонаторов с разрядными промежутками: 1-0,5; 2-2; 3-4 мм

Как видно из графиков, зависимость напряжения горения от давления имеет прямолинейный характер, причем наклон прямых зависит от величины разрядного промежутка: с увеличением разрядного промежутка наклон прямых возрастает.

Выше было показано, что при давлении 780 мм рт.ст. напряжение горения разряда является линейной функцией от величины разрядного промежутка. Аналогичная зависимость

$$U_r = a + b\delta \quad (\text{III.54})$$

наблюдается при других давлениях.

Интересно отметить, что величина „а“, которую мы сравнивали с катодным падением напряжения не зависит от давления (кроме давления 160 мм рт.ст.). Величина „b“, представляющая собой градиент потенциала в объеме разрядного промежутка, является линейной функцией давления (рис. III.15).

Линейной же функцией является зависимость средних значений отношения $\frac{U_r}{p}$ от величины разрядного промежутка (рис. III.16). Отсюда можно рассчитать величину отношения $\frac{b}{p}$, которая аналогична основному критерию подобия электрических разрядов $\frac{E}{p}$. Значения этого отношения приведены в табл. III.2.

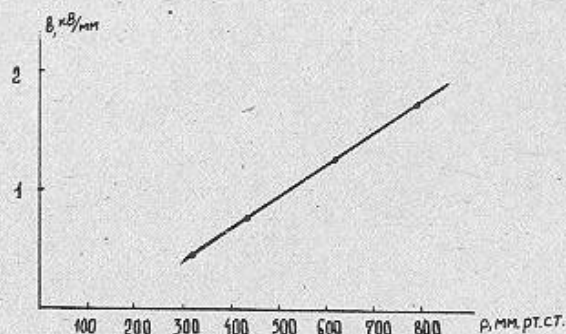


Рис. III.15. Зависимость градиента потенциала в разрядном промежутке от давления

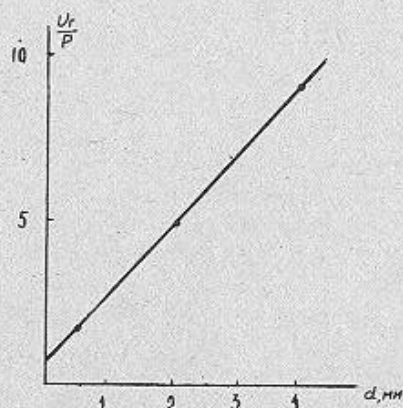


Рис. III.16. Зависимость средних значений отношения $\frac{U_r}{p}$ от величины разрядного промежутка

Таблица III.2.

Зависимость отношений " $\frac{b}{p}$ " и " $\frac{E}{p}$ " от разрядного промежутка

Разрядный промежуток, мм	$\frac{b}{p}$	$\frac{E}{p}$
0,5	2,6	1,9
2,0	5,75	2,0
4,0	8,4	2,06

Постоянство отношения градиента потенциала к давлению говорит о том, что характер электрического разряда в озонаторе не зависит от величины разрядного промежутка и давления, по крайней мере, в тех пределах изменения этих величин, которые были рассмотрены.

Полученные закономерности позволяют объяснить линейную зависимость активной мощности от давления при постоянной силе тока. Активная мощность разряда в озонаторе равна

$$P = U_r(I_{cr} - I_{cr}). \quad (III.43)$$

При сравнительно больших значениях тока I_{cr} мало по сравнению с I_{cr} и им можно пренебречь. Тогда

$$P = U_r I_{cr}. \quad (III.55)$$

При постоянной силе тока и линейной зависимости напряжения горения разряда от давления получим

$$P = Q I_{cr} + c I_{cr} p, \quad (III.56)$$

где Q и c — константы.

9. Зависимость электрических характеристик от состава газа в разрядном промежутке

Н.Эрлвайн и Н.Беккер [12] впервые заметили, что электрические характеристики озонаторов зависят от состава газа и даже

предложили использовать озонатор для его анализа. Позднее Х.Беккер и М.Роденбек [12] подробнее рассмотрели этот вопрос, однако они не пришли к определенным выводам, отметив плохую воспроизводимость результатов, связанную, по их мнению, с адсорбцией газов на поверхности электродов озонатора. В.Шпретер и Е.Брине [12] исследовали влияние состава газа на электрические характеристики озонаторов осциллографическим методом. Во всех этих работах были получены лишь качественные зависимости.

Согласно развитым выше представлениям, изменение состава газа в разрядном промежутке озонатора может повлиять на вольт-амперные характеристики по двум путям. Во-первых, оно должно привести к изменению электрической емкости разрядного промежутка, а, следовательно, и электрической емкости всего озонатора.

Более важен, но и более сложен второй путь, по которому состав газа может влиять на вольт-амперные характеристики. Этот путь связан с изменением электрической прочности смеси газов при изменении состава. Электрическую прочность газа в основном определяет напряжение на разрядном промежутке, при котором происходит разряд.

Выводы о влиянии состава газа на вольт-амперные характеристики озонаторов подтверждаются опытными данными. На рис. III.17, III.18. приведены вольт-амперные характеристики, полученные для различных составов смесей кислорода с аргонном и азотом.

Эти характеристики были сняты на озонаторе с разрядным промежутком 2, 3 мм при скорости потока смеси 100 л/ч, давлении 760 мм рт.ст., частоте тока 1250 Гц и температуре воды, охлаждающей электроды, 23 °С. Общий вид характеристик соответствует сделанным выше выводам. При напряжении ниже критического вольт-амперная характеристика не зависит от состава смеси. При напряжениях выше критического характеристики проходят, примерно, параллельно друг другу, а изменение состава смеси приводит лишь к их сдвигу вдоль оси напряжений. На рис. III.19 приведены кривые зависимости напряжения горения разряда от состава для смесей кислород-аргон и кислород-азот.

Как следовало ожидать, добавки аргона приводят к резкому снижению напряжения горения разряда. Однако зависимость не линейна. Для смесей кислород-азот наблюдается минимум напряжения горения разряда при содержании азота, примерно равном 25%.

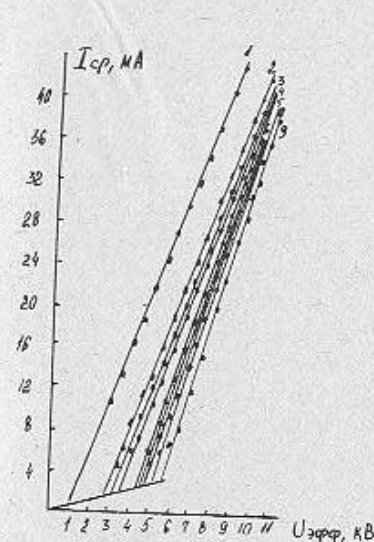


Рис. III.17. Вольт-амперные характеристики озонатора при различных составах смеси кислород-аргон: 1-100, 2-80, 3-70, 4-62, 5-30, 6-19, 7-8,5, 8-4%, 9-0% аргона

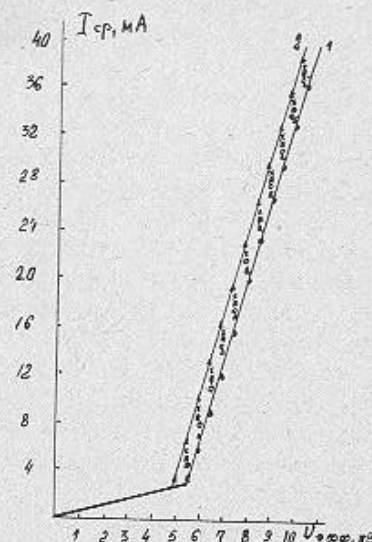


Рис. III.18. Вольт-амперные характеристики озонатора при различных составах смеси кислород-азот: 1-0, 2-26% азота

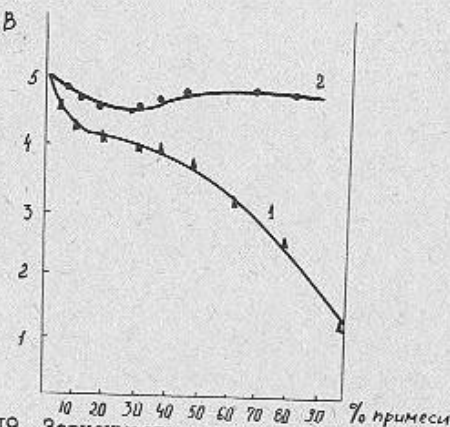


Рис. III.19. Зависимость напряжения горения разряда от состава смеси: 1- кислород-аргон; 2- кислород-азот

10. Влияние на электрические характеристики процесса образования озона

При изучении кинетики синтеза озона наибольший интерес представляет изменение электрических характеристик с образованием озона. Эти изменения наглядно свидетельствуют о взаимном влиянии и связи электрических и химических процессов в разряде. Однако в литературе о влиянии озона на электрические характеристики озонаторов имеется лишь немного данных, причем эти данные, как правило, имеют качественный характер.

Так Е.Брине [8] нашел, что повышение концентрации озона ведет к уменьшению силы тока, текущего через озонатор. В своих работах Е.Брине приводит некоторые количественные результаты по зависимости "критического напряжения" от концентрации озона, однако из этих результатов нельзя сделать однозначных выводов, так как автор в своих опытах одновременно изменяет различные параметры.

В работе [34] было проведено специальное изучение влияния концентрации образующегося в разряде озона на электрические характеристики озонаторов. Для работы был выбран озонатор со сравнительно большим разрядным промежутком, равным 4,2 мм. Такой выбор был обусловлен тем, что именно у озонаторов с большими разрядными промежутками наблюдаются наиболее значительные искажения вольт-амперных характеристик. Частота тока составляла 1350 Гц, температура охлаждающей электроды воды поддерживалась равной 20 °С, давление газа в озонаторе - 775 мм рт.ст. Сняты статические вольт-амперные характеристики озонатора при скоростях потока кислорода, равных 3, 10 и 30 л/ч.

Было определено, что напряжение горения разряда линейно растет с увеличением концентрации озона.

Эту зависимость можно описать уравнением

$$U_r = 6000 + 460x, \quad (III.57)$$

где U_r - напряжение горения разряда в вольтах;

x - концентрация озона в объемных процентах.

Для других разрядных промежутков были получены отдельные уравнения, правда напряжение горения в этих случаях получалось расчетным путем [35]:

$$U_{r,10} = 3050 + 42x$$

$$U_{r,2,1} = 4980 + 150x$$

$$U_{r,2,2} = 5630 + 330x$$

А.Одельман [22] определил с помощью вольт-кулоновских характеристик зависимости напряжения горения от концентрации озона.

Очень заметное влияние оказывает концентрация озона на электрические характеристики модельных озонаторов. Так была снята вольт-амперная характеристика на модельном одноэлементном озонаторе, описанном ранее.

В качестве диэлектрического барьера использована стеклоэмаль марки 1513Ц, толщина диэлектрического покрытия - 0,9 мм.

Электрические характеристики озонатора были сняты при следующих условиях: давление в установке - 0,5 ати, расход кислорода - 1000 л/час, температура охлаждающей воды - 23 °С, влажность исходного газа 60 ppm H_2O , частота питающего озонатор тока изменялась от 3 до 10 кГц.

На рис. III.20 приведены вольт-амперные характеристики озонатора, построенные по экспериментальным данным для частот от 3 до 10 кГц.

Согласно электрической теории озонаторов, наклон частей вольт-амперных характеристик до зажигания разряда определяется общей емкостью, после зажигания разряда - емкостью диэлектрических барьеров.

Части вольт-амперных характеристик озонатора, соответствующие горящему разряду, описываются уравнением (III.37), которое можно представить в виде:

$$I_{cp} = \frac{2}{\pi} (U - U_r) C_\delta \omega = 4f(U - U_r) C_\delta,$$

что можно описать формулами

$$y = Ax + B, \quad (III.58)$$

где $y = I_{cp}$; $x = U$; $A = 4fC_\delta$; $B = -4fC_\delta U_r$.

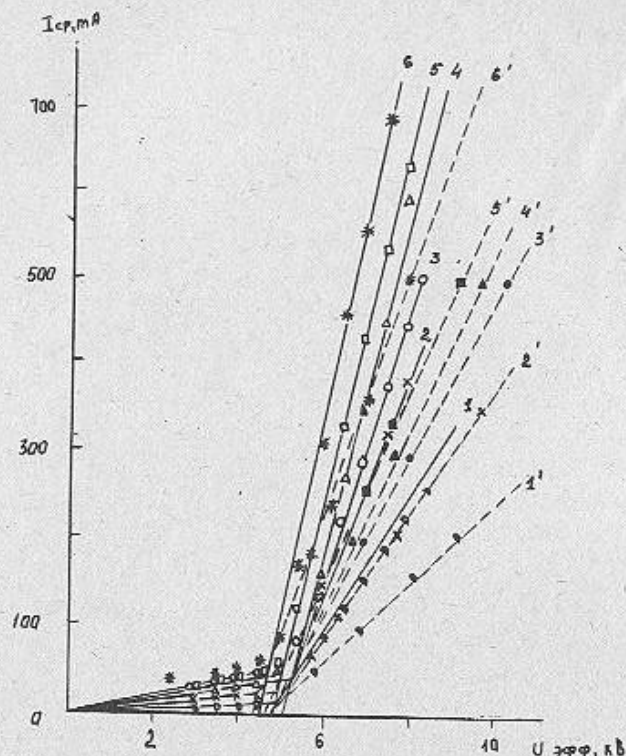


Рис. III.20. Вольт-амперные характеристики озонатора, построенные по экспериментальным данным (1-6) и расчетные характеристики (1'-6') для различных частот 1, 1' - 3000; 2, 2' - 5000; 3, 3' - 6000; 4, 4' - 7000; 5, 5' - 8000; 6, 6' - 10000 Гц

С применением этих уравнений произведен расчет частей вольт-амперных характеристик на ЭВМ по методу наименьших квадратов с доверительной вероятностью по Стьюденту 0,95. Определены напряжения горения и критический ток через озонатор. Результаты расчетов приведены в табл. III.3.

Однако определенная из вольт-амперных характеристик емкость диэлектрических барьеров не совпадает с значением емкости диэлектрических барьеров для того же электрода с нанесенной эмалью 1513Ц, измеренной мостом Р569.

Измеренная емкость значительно меньше (3494,5 пф), что соответствует диэлектрической проницаемости эмали 1513Ц, равной 8,7.

Таблица III. 3.

Результаты расчетов вольт-амперных характеристик

Частота тока, Гц	U , кВ	I , мА	A	B	$C\delta$, пФ
3000	4,83	16,20	$71,1 \pm 0,75$	$343,3 \pm 5,3$	5925,0
4000	4,81	26,80	$98,24 \pm 1,24$	$473,01 \pm 8,5$	5731,0
5000	4,80	31,80	$117,43 \pm 0,84$	$563,5 \pm 5,7$	5710,0
6000	4,96	39,50	$147,46 \pm 1,0$	$731,9 \pm 6,8$	6150,0
7000	5,01	47,00	$179,7 \pm 1,9$	$901,0 \pm 13,02$	6410,0
8000	4,93	55,50	$207,6 \pm 1,11$	$1023,6 \pm 7,58$	6480,0
9000	4,86	59,0	$232,46 \pm 1,42$	$1129,05 \pm 9,32$	6457,2
10000	4,81	61,0	$260,68 \pm 3,08$	$1255,46 \pm 20,2$	5950,0

На рис. III.21. приведена экспериментальная вольт-амперная характеристика, снятая на частоте 4000 Гц, на том же графике пунктиром также приведена характеристика, рассчитанная по емкости барьера, равной 3494,5 пф.

На рис. III.20. проведены пунктиром расчетные характеристики для различных частот. Как видно, эти характеристики имеют довольно значительные расхождения с экспериментальными характеристиками для различных частот.

Ранее [22, 35] было замечено, что напряжение горения линейно связано с концентрацией получаемого озона. Эту связь можно выразить формулой $U_r = a + bx$, где x - концентрация озона (объемн.%), a - постоянная, соответствующая напряжению го-

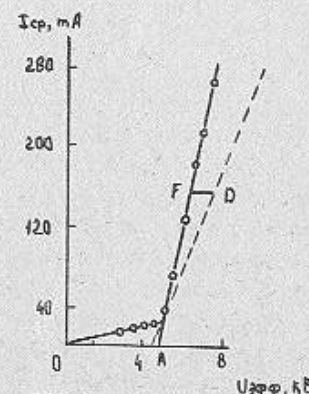


Рис. III.21. Экспериментальная и расчетная вольт-амперные характеристики озонатора

рения в чистом кислороде, δ - постоянная, показывающая изменение напряжения горения с увеличением концентрации озона на 1 об. %.

В этом случае части экспериментальной характеристики, соответствующие горящему разряду, можно описать уравнением:

$$I_{cp} = \frac{2}{\pi} (U - a - \delta x) C_{\delta} \omega = \frac{2}{\pi} f (U - a - \delta x) C_{\delta}. \quad (III.59)$$

Если взять одно и то же значение тока на экспериментальной и рассчитанной характеристиках (прямая FD на рис. III.21.), то этому значению будут соответствовать различные напряжения на экспериментальной и расчетной характеристиках:

$$I_{cp} = \frac{2}{\pi} \omega (U_1 - a - \delta x) C_{\delta} = 4f (U_1 - a - \delta x) C_{\delta};$$

$$I_{cp} = \frac{2}{\pi} \omega (U_2 - a) C_{\delta} = 4f (U_2 - a) C_{\delta}.$$

Приравняв эти выражения, получим

$$U_1 - a - \delta x = U_2 - a;$$

$$\Delta U = U_1 - U_2 = \delta x. \quad (III.60)$$

Разность напряжений равна изменению напряжения горения в результате образования озона.

На рис. III. 22. приведен график зависимости разности напряжений, определенных из рассчитанной и опытной вольт-амперных характеристик, от концентрации озона в объемных %. График был обчислен на ЭВМ по способу наименьших квадратов с доверительной вероятностью по Стьюденту 0,95. Рассчитанный для разрядного промежутка 1,8 мм и давления 1,5 атм коэффициент δ оказался равен 0,387 кВ на 1 об. % O_3 .

Можно сравнить этот коэффициент с определенными в работах [34, 35] коэффициентами. Они оказались равными 0,460; 0,330 кВ/ % O_3 .

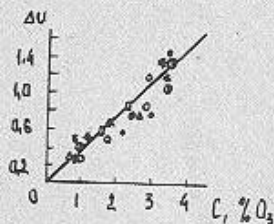


Рис. III.22. Зависимость разности напряжения от концентрации озона

В работе [36] приведено специальное уравнение $U_r = 600 + 23,8 \rho d + 1,0 \rho d x$, где ρ - давление, мм рт.ст., d - ширина разрядного промежутка, см, x - концентрация озона, об. %. Расчет показывает, что в случае $\rho = 1140$ мм рт.ст., $d = 0,18$ см, получается, что $U_r = 5484 + 205,2 x$, т.е. $\delta = 205,2$ В/ % O_3 .

Наконец А.Эдельман [22] определил с помощью вольт-кулоновских характеристик зависимость напряжения горения от концентрации озона. Он получил нелинейную зависимость, из которой можно приблизительно определить, что $\delta = 308$ В/ % O_3 .

Таким образом, можно видеть, что напряжение горения разряда, а, следовательно, и вольт-амперные характеристики озонаторов в кислороде и в кислородосодержащих газах очень сильно зависят от концентрации получающегося озона. Это должно, например, учитываться при определении диэлектрической постоянной или емкости диэлектрика из вольт-амперных характеристик. Во всяком случае, проводить такие измерения емкости и диэлектрической проницаемости следует на озонаторе в потоке инертного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Werner A. // Wied. Ann. 1892. Bd. 47. S. 613.
2. Warburg E. // Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. 1903. Bd. 5. S. 382.
3. Warburg E., Leithauser L. // Ann. Phys. 1908. Bd. 28. S. 1.
4. Klemens A.K., Hintenberg H., Hofer H. // Ztschr. Elektrochem. 1937. Bd. 43. S. 708.
5. Wartenberg A., Treppenhauer M. // Ztschr. Elektrochem. 1925. Bd. 31. S. 633, 639.
6. Lechner G. // Ztschr. Elektrochem. 1915. Bd. 21. S. 30.
7. Manley T. // Trans. Elektroch. Soc. 1944. Vol. 84. P. 83.
8. Spreter V., Briner E. // Helv. Chim. Acta. 1949. T. 32. P. 2534; Kovaliv B., Briner E. // Helv. Chim. Acta. 1953. T. 36. P. 275, 409; Suss B., Briner E. // Arch. Jen. 1929. T. 46. P. 155.
9. Tsuda S., Sato J., Tahara K. // J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec. 1954. Vol. 75. P. 383.
10. Fujii S., Takemura N. Ozon. Chemistry and Technology. Adv. Chem. Ser. Vol. 21. Washington, 1959.
11. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. хим. 1957. Т. 31. С. 896.
12. Warburg E. // Ztschr. Techn. Physick. 1923. Bd. 4. S. 450; Erlwein H., Becker H. // Wiss. Verof. Siemens. Konzern. 1920. Bd. 1. S. 69; Spreter V., Briner E. // Helv. Chim. Acta. 1949. T. 32. P. 2044; Becker H., Rosenbeck M. // Wiss. Verof. Siemens. Konzern. 1922. Bd. 2. S. 456.
13. Большая советская энциклопедия. 2-е изд. Т. 48. С. 333.
14. Lunt R. // Phil. Mag. 1926. Vol. 2. P. 314.
15. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. хим. 1957. Т. 31. С. 1628.
16. Емельянов Ю.В., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 2841.
17. Бессонов А.С. Теоретические основы электротехники. Ч. I. М., 1961; Атабеков Г.И., Тимофеев А.Б., Хухриков С.С. Теоретические основы электротехники. Ч. II. М., 1962.
18. Дмитриев А.В. // Изв. ЛЭТИ. 1962, № 47. С. 370.
19. Ястребов В.В. // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 2393.
20. Gobrecht H., Meinhardt O., Hein P. // Ber. d. Bunsengesf. Phys. Chem. 1964. Bd. 68. S. 55.
21. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. хим. 1958. Т. 32. С. 2817.
22. Edelman A. Design and operation of an ozonator. Ter. verkrijging van de graad van doctor in de technische wetenschappen. Delf, 1967.
23. Lunt R. // Phil. Mag. 1927. Vol. 3. P. 1025.
24. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 1042.
25. Ewell A.W. // Amer. J. Sci. 1906. Vol. 22. P. 368.
26. Neerst W. // Wied. Ann. 1896. Vol. 57. P. 212.
27. Becker H. // Wiss. Verof. Siemens Konzern. 1920. Bd. 1. S. 76.
28. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 1780.
29. Lechner Y. // Ztschr. Elektrochem. 1911. Bd. 17. S. 414; Starke A. // Ztschr. Elektrochem. 1923. Bd. 29. S. 358; Wartenberg A., Treppenhauer M. // Ztschr. Elektrochem. 1923. Bd. 31. S. 636; Kovaliv B., Briner E. // Helv. Chim. Acta. 1952. T. 35. P. 2283; Briner E. // C. r. 1955. Bd. 240. S. 26;
30. Самойлович В.Г., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. хим. 1961. Т. 35. С. 201.
31. Вобликова В.А., Филиппов Ю.В., Вендильо В.П. // Журн. физ. хим. 1961. Т. 35. С. 3068.
32. Stark A. // Ztschr. Elektrochem. 1923. Bd. 29. S. 358.
33. Вендильо В.П., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. хим. 1962. Т. 36. С. 2658.
34. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 1083.
35. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М. // Журн. физ. хим. 1962. Т. 36. С. 1781.
36. Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М., Семиохин И.А. // Современные проблемы физической химии. М., 1968. Т. 2. С. 92.

Кинетика синтеза озона в озонаторах изучалась тремя методами.

Первый из них — изучение кинетики синтеза озона в статических условиях в замкнутых системах. Изменение концентрации озона в этих случаях обычно измеряют по изменению общего давления в системе. Однако этот метод в применении к изучению реакций в озонаторах имеет существенный недостаток. Объем реакционной зоны в озонаторе мал и во всяком случае сравним с объемом соединительных трубок и измерительной системы. Это приводит к значительным искажениям получаемых кинетических результатов. Указанный недостаток устраняется во втором методе. Основное отличие этого метода заключается в применении принудительной циркуляции газа в замкнутой системе. Однако здесь появляется новая трудность. С помощью этого метода можно получить лишь относительные, а не абсолютные значения кинетических констант, так как величины констант будут зависеть от скорости циркуляции и от соотношения объемов реакционной зоны и остальной части системы. Точно учесть эти факторы часто бывает трудно.

Наиболее широко используется третий метод — изучение кинетики синтеза озона в проточных системах. Этот метод свободен от указанных выше недостатков, однако при его применении наблюдаются осложнения, которые подробно будут рассмотрены ниже. Изучение кинетики синтеза озона в потоке имеет наибольший практический интерес, так как именно этим методом получают озон как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Поэтому ниже ей мы уделим основное внимание.

Установки по изучению кинетики синтеза озона в потоке и методики проведения опытов описаны в первой главе.

1. Кинетика синтеза озона в потоке

Наиболее удачные кинетические уравнения синтеза озона в озонаторах в проточных условиях были предложены С.С.Васильевым, Н.И.Кобозевым и Е.Н.Ереминым [1], а также Х.Беккером [27 гл. III; 2].

С.С.Васильев, Н.И.Кобозев и Е.Н.Еремин исходя из основного положения о том, что кинетические уравнения, описывающие химические реакции в электрических разрядах, аналогичны обычным ки-

нетическим уравнениям, предложили для синтеза озона в разряде уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_0 - k_1 x. \quad (IV.1)$$

Это уравнение может отвечать либо нулевому либо первому порядку реакции образования озона и первому порядку реакции разложения. Различие между этими случаями будет заключаться в физическом смысле констант k_0 и k_1 . В первом случае k_0 является константой образования, а k_1 — константой разложения озона. Во втором случае k_0 — произведение константы образования озона на исходную концентрацию кислорода, а k_1 — сумма констант образования и разложения озона.

Образование озона происходит по реакции первого порядка. Однако для простоты мы в некоторых случаях будем использовать уравнение (IV.1) в том виде, как оно написано выше, и называть k_0 константой образования, а k_1 — константой разложения озона.

Решение уравнения (IV.1) не зависит от физического смысла констант. Если заменить в этом решении время на фактор удельной энергии P/v , как это предложили С.С.Васильев, Н.И.Кобозев, Е.Н.Еремин [1], оно примет вид

$$x = x_p (1 - e^{-k_1 \frac{P}{v}}), \quad (IV.2)$$

где: $x_p = \frac{k_0}{k_1}$ — равновесная концентрация озона, P/v — отношение активной мощности разряда к объемной скорости потока газа.

При замене времени на P/v размерность и физический смысл кинетических констант изменяется, поэтому k_0 и k_1 в уравнении (IV.1) заменены на k_0 и k_1 в уравнении (IV.2). Применимость уравнения (IV.2) к синтезу озона и, в частности, сравнение его с уравнением, соответствующим реакции разложения озона второго порядка, были проведены И.А.Семиохиным, Н.И.Кобозевым и Е.Н.Пипхелаури [3]. Авторы пришли к выводу, что уравнение, отвечающее реакции разложения озона первого порядка лучше согласуется с опытными данными, чем уравнение второго порядка.

Уравнение достаточно удовлетворительно описывает кинетику синтеза озона, как при изменении скорости потока газа, так и при изменении мощности разряда.

Однако, как показало тщательное изучение кинетики синтеза озона в широком интервале изменения скорости потока газа, кинетические константы не совсем постоянны, а изменяются закономерно, особенно при малых скоростях потока газа. При изменении мощности разряда также наблюдаются существенные отклонения от уравнения (IV.2), которые будут подробно рассмотрены ниже.

Второй вид кинетического уравнения для синтеза озона в потоке был предложен Беккером [27, гл. III; 2] на основании экспериментально найденной линейной зависимости энергетического выхода озона (количество полученного озона на единицу затраченной энергии) от его концентрации.

После несложных преобразований уравнение Беккера можно записать в виде:

$$X = \frac{a \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (IV.3)$$

Подобное эмпирическое уравнение получается и для других химических реакций в электрических разрядах, в частности, для разложения [4] и синтеза аммиака [5] в тихом разряде.

Уравнение (IV.3) также достаточно удовлетворительно описывает кинетику синтеза озона в потоке, но оно применимо лишь к довольно узким интервалам изменения скорости потока газа.

На первый взгляд уравнение (IV.2) и (IV.3) не имеют между собой ничего общего, однако применяя к синтезу озона общие положения кинетики химических реакций в потоке [6], можно показать, что эти уравнения связаны между собой, а именно, что они отвечают крайним случаям влияния диффузии реагирующих веществ вдоль потока на кинетику реакций в потоке.

Как известно [7], в развитии переноса реагирующих веществ вдоль потока различают два предельных случая.

В первом случае такого переноса не происходит. Это случай так называемого идеального вытеснения, когда каждый слой газа движется вдоль реактора как бы изолированно от других слоев, поэтому реакцию в нем можно рассматривать подробно реакциям в непроточных стационарных системах с заменой времени реакции на время пребывания данного слоя газа в реакторе. Это время можно найти по отношению длины реактора к линейной скорости потока газа или объема реактора к расходу газа. К этому случаю кинетики реакций в потоке применимы кинетические уравнения реакций в стационарных непроточных системах с заменой в них времени на

отношение длины реактора к линейной скорости потока газа.

Применяя подобный метод к решению уравнения (IV.1), получим:

$$X = X_p (1 - \exp\{-k' \frac{L}{V_L}\}), \quad (IV.4)$$

где: L — длина реактора, V_L — линейная скорость потока газа. Для химических реакций в электрических разрядах Е.Н.Еремин [8] высказал предположение о пропорциональности кинетических констант мощности разряда. Так как кинетические константы характеризуют скорость химического превращения, правильнее говорить [9] о пропорциональности кинетических констант не общей, а удельной мощности, приходящейся на единицу объема реакционной зоны. Этот вывод хорошо согласуется с общим положением о том, что химические реакции при прочих равных условиях протекают тем интенсивнее, чем больше плотность энергии.

Принцип пропорциональности кинетических констант удельной объемной мощности разряда совместно с общими положениями кинетики реакций в потоке приводит к появлению в кинетических уравнениях фактора удельной энергии P/V , который во многих случаях может служить своего рода критерием подобия химического действия разряда.

Действительно, в кинетические уравнения реакций в потоке (не осложненных переносом реагирующих веществ вдоль потока) кинетические константы входят, как правило, либо в виде отношения друг к другу, либо в виде произведения кинетической константы на отношение $\frac{L}{V_L}$ (для реакций в стационарных условиях — произведение константы на время). Отношение кинетических констант не будет зависеть от мощности разряда, так как обе константы пропорциональны удельной мощности разряда.

Применяя принцип пропорциональности кинетических констант удельной объемной мощности разряда для произведения кинетических констант на отношение $\frac{L}{V_L}$, получим

$$k' = k \frac{P}{F}, \quad (IV.5)$$

будем иметь

$$kL = k' \frac{L}{V_L} = k \frac{L}{V_L} \frac{P}{F} = k \frac{L \cdot S}{V_{00}} \cdot \frac{N}{F} = k \frac{P}{V_{00}}, \quad (IV.6)$$

где: k' - обычная кинетическая константа, k - кинетическая константа, отнесенная к единице удельной объемной мощности разряда, U_L и $U_{\text{ср}}$ - линейная и объемная скорости потока газа, F - объем реакционной зоны.

Соотношение (IV.6) показывает, что при проведении химических реакций в электрических разрядах в потоке величина ρ/v действительно играет роль основного кинетического фактора, формально заменяющего время реакции.

Подставляя соотношение (IV.6) в уравнение (IV.5), получим

$$X = X_p (1 - e^{-k' \frac{F}{v}}), \quad (\text{IV.7})$$

что, очевидно, совпадает с уравнением (IV.2).

Таким образом, кинетическое уравнение электросинтеза озона, предложенное С.С.Васильевым, Н.И.Кобозевым и Е.Н.Ереминым [1], является решением уравнения (IV.1) для случая идеального вытеснения, т.е. для случая, когда не происходит переноса озона вдоль газового потока.

Рассмотрим теперь второй предельный случай развития переноса веществ вдоль потока - случай идеального смешения, когда концентрации реагирующих веществ выравниваются по всему реактору. В этом случае замена времени в кинетических уравнениях на отношение длины реактора к линейной скорости потока совершенно недопустима и задача требует иных методов решения. Один из таких методов заключается в рассмотрении материального баланса поступления в реактор продуктов реакции и выноса их из реактора. Если концентрация продуктов реакции в исходном газе равна нулю, то поступление их в реактор будет происходить только за счет химической реакции. Удаление продуктов реакции из реактора при отсутствии диффузии вне его будет осуществляться только газовым потоком. Следовательно, принимая для кинетики синтеза озона уравнение (IV.1), получим

$$k' - k'X - \frac{v}{F}X = 0. \quad (\text{IV.8})$$

Отсюда

$$X = \frac{k' \frac{F}{v}}{1 + k' \frac{F}{v}}, \quad (\text{IV.9})$$

или, учитывая соотношение (IV.6),

$$X = \frac{k' \frac{F}{v}}{1 + k' \frac{F}{v}}. \quad (\text{IV.10})$$

Полученное уравнение идентично энергетическому уравнению синтеза озона Х.Беккера (уравнение IV.3). Из уравнения (IV.10) становится понятным смысл эмпирических констант, входящих в уравнение (IV.3), а именно, "а" представляет собой константу образования, а "в" - константу разложения озона. Ясна также линейная зависимость энергетического выхода озона от его концентрации. Как отмечалось выше, эта зависимость, эмпирически найденная Беккером, явилась основанием для вывода им уравнения (IV.3).

Энергетический выход озона, т.е. количество полученного озона на единицу затраченной энергии, по определению представляет собой величину $A = \frac{XV}{P}$ (точнее, если X - объемный процент озона, V - скорость, л/ч, P - мощность, то $A = \frac{XV}{100P}$, л/Вт.ч).
Определяя $\frac{P}{V}$ из уравнения (IV.10), получим:

$$A = k' - k'X, \quad (\text{IV.11})$$

откуда видно, что отрезок, отсекаемый на оси ординат (так называемый предельный энергетический выход), равен константе образования озона, а наклон прямой определяется константой его разложения. Сравнение уравнений (IV.3) и (IV.10) показывает, что эмпирическое уравнение, предложенное для описания кинетики синтеза озона Х.Беккером, отвечает второму предельному случаю переноса озона вдоль газового потока - случай идеального смешения.

Удовлетворительная применимость двух столь разноречивых уравнений к синтезу озона объясняется сравнительно малыми концентрациями озона, обычно получаемыми в озонаторах.

Действительно, для константы разложения озона согласно уравнению (IV.8) можно написать

$$k_1 = \frac{v}{P} \ln \frac{X_p}{X_p - X} = \frac{v}{P} \ln \left(1 + \frac{X}{X_p - X} \right), \quad (\text{IV.12})$$

а по уравнению (IV.10)

$$k_1 = \frac{v}{\rho} \frac{x}{x_0 - x} \quad (\text{IV.13})$$

При малых значениях x отношение $\frac{x}{x_0 - x}$ мало, поэтому можно принять

$$\ln\left(1 + \frac{x}{x_0 - x}\right) \approx \frac{x}{x_0 - x} \quad (\text{IV.14})$$

Таким образом, при малых концентрациях озона оба уравнения приближенно соответствуют одной и той же зависимости x от $\frac{\rho}{v}$. Этот фактор говорит о том, что при синтезе озона не осуществляется в чистом виде ни идеальное вытеснение, ни идеальное смешение, а имеет место некоторый промежуточный случай переноса озона вдоль потока.

Общий случай учета переноса реагирующих веществ вдоль потока более сложен. В этом случае приходится либо прибегать к полуэмпирическим методам [10], требующим экспериментального определения концентраций реагирующих веществ не только на выходе из реактора, но и в некоторых других точках, либо ограничивать себя в выборе форм переноса. Одной из простых форм переноса является диффузия. Обычные диффузионные уравнения могут отразить и некоторые другие формы переноса (например, конвективную диффузию), но в таких случаях коэффициент диффузии будет иметь не истинный, а некоторый эффективный характер [11].

При наличии диффузии реагирующих веществ вдоль потока изменение их концентрации в каком-либо слое газа в реакторе будет проходить за счет трех факторов: диффузия, потока и химической реакции. Если принять, что коэффициент диффузии постоянен, т.е. не зависит от состава смеси, а также пренебречь гидродинамическими перепадами давлений и стефановским потоком, распределение вещества вдоль реактора в стационарном случае (при площади сечения реактора, равной единице, не будет различия между линейной и объемной скоростями потока газа, поэтому они в дальнейшем не будут различаться, если только это не оговорено специально) будет определяться уравнением:

$$D \frac{d^2x}{d\ell^2} - \frac{d(vx)}{d\ell} + w = 0, \quad (\text{IV.15})$$

где: D - коэффициент диффузии; ℓ - координата вдоль оси реактора; w - скорость химической реакции.

Без учета изменения объема при реакции, уравнение (IV.15)

принимает вид

$$D \frac{d^2x}{d\ell^2} - v \frac{dx}{d\ell} + w = 0. \quad (\text{IV.16})$$

Решение уравнения (IV.16) зависит от выбора крайних условий. В данном случае сложно различать два общих типа краевых задач [12]: с отсутствием диффузионного выноса продуктов реакции из реактора и наличием такого выноса. При отсутствии диффузионного выноса продуктов реакции из реактора диффузионные процессы рассматриваются только внутри реактора, вне реактора они не играют роли. Вынос продуктов реакции из реактора происходит только с потоком газа. Во втором случае продукты реакции выносятся из реактора как с потоком, так и за счет их диффузии. Диффузионные процессы должны рассматриваться и вне реактора. В стационарном случае диффузия вне реактора будет играть роль только при наличии вне реактора отрицательных источников продуктов реакции. Такие источники могут быть как сосредоточенными (поглотители, конденсаторы, печи и т.д.), так и распределенными (например, объемное разложение продукта реакции вне реактора).

Мы остановимся здесь только на решении первой краевой задачи, а вторую краевую задачу рассмотрим ниже.

Принимая по-прежнему для синтеза озона уравнение первого порядка (IV.1), из уравнения (IV.16) получим

$$D \frac{d^2x}{d\ell^2} - v \frac{dx}{d\ell} - k_1 x + k_0 = 0. \quad (\text{IV.17})$$

Отсутствие диффузии озона вне реактора (или отсутствие вне реактора источников озона для стационарного случая) приводит к постоянству, т.е. независимости от ℓ концентрации озона, начиная от выхода из реактора ($\ell = L$). Это можно записать в виде:

$$\frac{dx}{d\ell} \Big|_{\ell=L} = 0, \quad (\text{IV.18})$$

где: L - длина реактора. Начало координат расположено у входа в реактор.

В качестве второго граничного условия можно выбрать уравнения, определяющие поток озона из реактора, приняв, что образующийся в реакторе озон выносится из него только газовым потоком, т.е.

$$\int_0^L [k_0 - k_1 x(\ell)] d\ell = vx(L) \Big|_{\ell=L}. \quad (\text{IV.19})$$

(при условии, что концентрация озона в исходном газе равна нулю). Общее решение уравнения (IV.17) можно написать в виде

$$x = M_1 e^{a_1 l} + M_2 e^{a_2 l} + \frac{k_2}{k_1}, \quad (\text{IV.20})$$

где M_1 и M_2 - константы; a_1 и a_2 - корни характеристического уравнения

$$D a^2 - v a - k_1 = 0, \quad (\text{IV.21})$$

т.е.

$$a_{1,2} = \frac{v}{2D} \pm \sqrt{\frac{v^2}{4D^2} + \frac{k_1}{D}}. \quad (\text{IV.22})$$

Определив из краевых условий (уравнение IV.18) и (IV.19) константы интегрирования, получим решение уравнения (IV.17), которое для точки $l=L$ имеет вид

$$x = \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 e^{-a_1 L} - a_2^2 e^{-a_2 L}} \right]. \quad (\text{IV.23})$$

Аналогичные уравнения были получены ранее другими авторами для обратимой реакции первого порядка [13] на псевдосжиженном слое катализатора [14].

1. Изменение V_a :

$$\begin{aligned} \text{При } v \rightarrow 0 & \quad x = \frac{k_2}{k_1} = x_p; \\ \text{При } v \rightarrow \infty & \quad x \rightarrow 0 \end{aligned}$$

2. Изменение D :

$$\text{при } D \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \frac{k_2}{k_1} (1 - e^{-k_1 \frac{L}{v}})$$

(случай идеального вытеснения - уравнение (IV.4))

$$\text{при } D \rightarrow \infty \quad x \rightarrow \frac{k_2}{k_1 + \frac{k_1^2}{v}}$$

(случай идеального смешения - уравнение (IV.9))

Если учесть пропорциональность кинетических констант удельной объемной мощности разряда, два последних случая дадут уравнения (IV.7) и (IV.10). Это подтверждает вывод о том, что уравнения (IV.7) и (IV.10) отвечают крайним случаям развития переноса озона вдоль реактора. Таким образом, уравнение (IV.23) является общим кинетическим уравнением синтеза озона при принятых граничных условиях и при отмеченных выше упрощающих предположениях.

Следует отметить, что уравнение (IV.23) довольно сложно, что затрудняет его практическое использование. Поэтому во многих случаях, когда не требуется большой точности расчета, возникает вопрос о возможности применения более простых кинетических уравнений, а именно уравнения С.С.Васильева, Н.И.Кобозева и Е.Н.Еремина, уравнения (IV.2), соответствующего случаю идеального вытеснения, и уравнения Беккера, получающегося при идеальном смешении (уравнение IV.3).

Применимость этих уравнений к экспериментальным данным может быть проверена анализом зависимостей энергетического выхода от концентрации озона $A = f(x)$ и обратной величины концентрации озона от скорости потока $\frac{1}{x} = f(v)$.

Как было показано выше, по уравнению Беккера (IV.3) энергетический выход должен быть линейной функцией концентрации озона:

$$A = k_0 - k_1 x. \quad (\text{IV.11})$$

Согласно уравнения С.С.Васильева, Н.И.Кобозева и Е.Н.Еремина, зависимость энергетического выхода от концентрации озона более сложна, а именно

$$A = \frac{k_1 x}{\ln \frac{x_p}{x_p - x}}. \quad (\text{IV.24})$$

На рис. IV.1 приведены кривые зависимости энергетического выхода озона от концентрации, рассчитанные по уравнениям (IV.11) и (IV.24). Опытные данные нанесены на график в виде точек. Очевидно, что опытным данным лучше соответствует уравнение (IV.24). Применение уравнения (IV.11), по-видимому, объясняется тем, что опытные данные в различных узких областях изменения скорости потока можно аппроксимировать линейной зависимостью, как это показано на рис. IV.1 пунктирной прямой. Однако в этом случае коэффициент наклона прямой и величины отрезков, отсекаемых ею на осях координат, лишены какого-либо физического смысла, так как они зависят, в частности, от области концентрации озона, в которой производится аппроксимация экспериментальных данных. Это особенно важно при определении предельного энергетического выхода озона, который при условии строгого соответствия уравнения Беккера опытным данным должен был бы равняться отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Таким образом, анализ за-

зависимости энергетического выхода от концентрации озона показывает, что опытным данным лучше всего отвечает уравнение С.С.Васильева, Н.И.Кобозева и Е.Н.Еремина.

К аналогичному выводу можно прийти, рассмотрев зависимости обратной величины концентрации озона от скорости потока газа.

Согласно уравнения (IV.10), и в этом случае должна наблюдаться прямолинейная зависимость:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{k_0} \frac{U}{P} + \frac{k_1}{k_0} \quad (\text{IV.25})$$

По уравнению же (IV.2) для этой зависимости должно быть справедливо выражение

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_0} \cdot \frac{1}{1 - e^{-k_2 X}} \quad (\text{IV.26})$$

Прямолинейная зависимость $\frac{1}{X}$ от U также может являться лишь аппроксимацией экспериментальных данных в некотором сравнительно узком диапазоне изменения скорости потока газа. Наклон прямой и отрезки, отсекаемые ею на осях координат, и в этом случае до некоторой степени произвольны.

Были проведены опыты на озонаторе с диэлектрическим барьером из стеклокерамики И513Ц. Исследовалась зависимость концентрации озона от фактора P/U при напряжениях 7, 7.5, 8 кВ, расходе кислорода от 1 до 3,7 м³/г, температуре охлаждающей воды 3,5 °С, частоте питающего тока 4000 Гц.

Кинетические кривые аналогичны кинетическим кривым, полученным для цельностеклянных озонаторов. Однако максимальная стационарная концентрация составляла 3,5%, что в 1,5-2 раза меньше, чем обычно получают в цельностеклянных озонаторах.

По экспериментальным данным проведены расчеты констант образования и разложения озона по трем основным уравнениям (IV.2, IV.10, IV.23) на ЭВМ ИБСМ-5. Результаты расчетов приведены в табл. IV.1

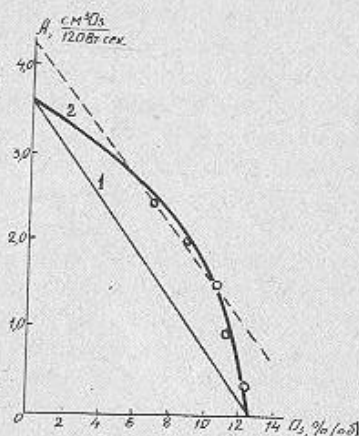


Рис. IV.1. Зависимость энергетического выхода озона от концентрации:

1 — по уравнению (IV.11)
2 — по уравнению (IV.24)

Таблица IV.1

Результаты расчетов констант образования и разложения озона

Значения кинетических констант	Расчетные уравнения, IV			
	10	2	23	
7,0 кВ				
1. $K_0 \frac{A}{Bm^2} \cdot 10^6$	$7,02 \pm 0,09$	$6,28 \pm 0,16$	6,33	6,27
2. $K_1 \frac{A}{Bm^2}$	$1,35 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,03$	1,74	1,71
3. $X_{ст.} \cdot 10^4$	$5,21 \pm 0,11$	$3,65 \pm 0,03$	3,63	3,65
4. S	$6,72 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
7,5 кВ				
1. $K_0 \frac{A}{Bm^2} \cdot 10^6$	$6,91 \pm 0,07$	$5,83 \pm 0,23$	5,75	5,83
2. $K_1 \frac{A}{Bm^2}$	$1,52 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,04$	1,69	1,72
3. $X_{ст.} \cdot 10^4$	$4,53 \pm 0,08$	$3,57 \pm 0,03$	3,39	3,37
4. S	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$5,08 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Следует отметить, что константы, полученные из расчетов по уравнению (IV.2) и (IV.23), достаточно хорошо совпадают между собой и несколько отличаются от кинетических констант, рассчитанных по уравнению (IV.10). В определениях по уравнению (IV.23) использовали рассчитанный коэффициент диффузии — 0,163 см²/с.

Таким образом, кинетика электросинтеза озона отвечает одному из случаев химических реакций в потоке, осложненных переносом реагирующих веществ вдоль потока. Наиболее точно кинетические кривые синтеза озона можно описать уравнениями, учитывающими перемешивание реагирующих веществ. При выборе более простых уравнений следует отдать предпочтение уравнению, соответствующему случаю идеального вытеснения.

Следует отметить, что мы рассматривали здесь лишь формальную кинетику синтеза озона, поэтому полученные результаты верны лишь в той мере, насколько оправдывается в случае синтеза озона основное кинетическое уравнение первого порядка.

2. Влияние на электросинтез озона способа соединения нескольких озонаторов

Различия в эффективности работы установок с последователь-

ными и параллельными соединениями озонаторов можно определить из рассмотренных выше кинетических соотношений. Из теории реакции в потоке следует (IV.5), что при наличии переноса реагирующих веществ вдоль потока выгоднее применять реакторы, разбитые на несколько секций. С этой точки зрения при работе нескольких реакторов должно иметь преимущество их последовательное соединение.

При отсутствии переноса озона вдоль газового потока способ соединения озонаторов не играет роли. В этом случае важно лишь отношение общей мощности всех озонаторов к суммарному потоку. Действительно, в этом случае возможна, как на это неоднократно указывалось выше, замена времени в кинетических уравнениях на фактор удельной энергии P/V . Следовательно, работа каждого озонатора, как и всей системы, независимо от того, включены они последовательно или параллельно, должна определяться суммарной величиной этого фактора.

Обозначим мощность каждого из n взятых озонаторов через P , а объемную скорость потока газа — через V . Тогда при параллельном соединении будут складываться как мощности озонаторов, так и скорости газовых потоков. Для суммарного фактора удельной энергии получим:

$$\frac{P_c}{V_c} = \frac{n P_i}{n V_i} = \frac{P_i}{V_i}, \quad (\text{IV.27})$$

т.е. все озонаторы работают в одинаковом режиме и концентрация озона у них на выходе одинакова и равна концентрации на выходе из всей системы.

При последовательном соединении озонаторов весь газовый поток проходит последовательно через все озонаторы. Поэтому для суммарного фактора удельной энергии получим:

$$\frac{P_c}{V_c} = \left(\frac{P_i}{V_c}\right) + \left(\frac{P_i}{V_c}\right) + \dots + \left(\frac{P_i}{V_c}\right) = \frac{n P_i}{V_c}. \quad (\text{IV.28})$$

Если суммарная скорость потока при параллельном соединении озонаторов равна общей скорости потока при последовательном соединении, т.е. $V_c = n V$, и в этом случае получается $\frac{P_c}{V_c} = \frac{P_i}{V_i}$. Таким образом, при последовательном соединении озонаторов вся система работает как один озонатор в режиме, в котором находился каждый отдельный озонатор и вся система при параллельном соединении. Следовательно, как при последовательном, так и при

параллельном соединении озонаторов получается одинаковая концентрация озона.

Другая картина будет наблюдаться при полном перемешивании реагирующих веществ. Как показывают расчеты, в этом случае при последовательном соединении озонаторов должна получаться большая концентрация озона, чем при параллельном соединении. Концентрацию озона на выходе из n -го озонатора при их последовательном соединении можно определить, просуммировав материальные балансы работы каждого озонатора:

$$\left. \begin{aligned} k_o - k_1 x_1 - \frac{V}{F} x_1 &= 0; \\ \frac{V}{F} x_1 + k_o - k_1 x_2 - \frac{V}{F} x_2 &= 0; \\ \frac{V}{F} x_{n-1} + k_o - k_1 x_n - \frac{V}{F} x_n &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.29})$$

Или для концентрации на выходе из каждого озонатора

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{1 + k_1 \cdot \frac{F}{V}}; \\ x_2 &= \frac{x_1}{1 + k_1 \cdot \frac{F}{V}} + \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{1 + k_1 \cdot \frac{F}{V}} = \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})} + \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})}; \\ x_n &= \frac{x_{n-1}}{1 + k_1 \cdot \frac{F}{V}} + \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{1 + k_1 \cdot \frac{F}{V}} = \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})} + \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})} + \dots + \frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})^n}. \end{aligned} \quad (\text{IV.30})$$

Из уравнений (IV.30) видно, концентрация на выходе из n -го озонатора определяется суммой n членов геометрической прогрессии, у которой начальный член равен $\frac{k_o \cdot \frac{F}{V}}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})}$, а знаменатель $\frac{1}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})}$. Отсюда получим

$$x_n = \frac{k_o}{k_1} \left\{ 1 - \frac{1}{(1 + k_1 \cdot \frac{F}{V})^n} \right\}. \quad (\text{IV.31})$$

При параллельном соединении n озонаторов при той же общей скорости потока общий объем озонаторов был бы равен nF (если F — объем одного озонатора). Вся система работала бы как один озонатор с объемом nF (или как один озонатор со скоростью потока $\frac{V}{n}$). Таким образом, концентрация озона на выходе из системы была бы равна

$$x_n = \frac{n k_o \cdot \frac{F}{V}}{1 + n k_1 \cdot \frac{F}{V}}. \quad (\text{IV.32})$$

Если бы при синтезе озона осуществлялось идеальное смешение, то разность концентраций озона, получаемых при последовательном и параллельном соединении, например двух озонаторов, определялась бы следующим соотношением:

$$\Delta X = X_{\text{послед}} - X_{\text{пар}} = \frac{k_1 k_2 \left(\frac{P}{V}\right)^2}{(1 + k_1 \frac{P}{V})^2 (1 + 2k_2 \frac{P}{V})} \quad (\text{IV.33})$$

Так как все величины, входящие в правую часть уравнения (IV.33), положительны, ΔX всегда больше нуля. Это свидетельствует о том, что последовательное соединение реакторов дает большую концентрацию озона. Исследование уравнения (IV.33) показывает, что ΔX стремится к нулю, как при скорости потока, стремящейся к бесконечности, так и при скорости потока, стремящейся к нулю. Естественность этого результата следует из самых простых соображений о том, что при $V \rightarrow \infty$ — концентрация озона будет стремиться к нулю, а при $V \rightarrow 0$ — к стационарной концентрации независимо от способа соединения озонаторов. Таким образом, максимальное значение должно наблюдаться при некотором промежуточном значении скорости потока. Как показывает расчет, значения $(\frac{P}{V})_{\text{max}}$ — лежат в пределах обычных практически важных режимов работы озонаторов, причем, само $(\Delta X)_{\text{max}}$ может достигать величины 0,09 $\frac{k_2}{k_1}$, т.е. порядка одного объемного процента величины с точки зрения экономики значительной.

Таким образом, при создании крупных озонных установок, состоящих из многих озонаторов, предпочтительнее последовательное включение их по газовому потоку. Однако здесь возникает трудность, связанная с увеличением гидродинамического перепада давления при прокачке большой массы последовательно через многие озонаторы, поэтому на практике во многих случаях выгоднее использовать секционированное последовательно-параллельное включение озонаторов.

Вопрос о числе озонаторов в каждой секции и о числе самих секций, связанный с режимом работы установки, решается конкретно для каждого случая.

3. Влияние на синтез озона длины реакционной зоны озонаторов

При постоянном напряжении изменение длины разрядной зоны будет приводить к пропорциональному изменению мощности разря-

да [24 гл. II] а, следовательно, и фактора удельной энергии P/V . Поскольку концентрация озона определяется в этих случаях только величиной фактора P/V , изменение величины разрядной зоны будет влиять на концентрацию озона лишь через изменение мощности разряда. Никакого специфического влияния длины реакционной зоны не должно наблюдаться. Для выявления специфического влияния длины реакционной зоны необходимо сравнивать результаты опытов, проведенных при постоянном значении фактора P/V , т.е. при одновременном изменении длины реакционной зоны пропорционально изменению объемной скорости потока газа. Это не учитывали, например, Е. Брине и Б. Сун [15], которые проводили опыты при одной скорости потока газа. Изменение длины реакционной зоны достигалось в их опытах изменением длины металлических обкладок на электродах озонатора. Авторы пришли к выводу, что уменьшение длины обкладок приводит к падению концентрации озона. Этот вывод не вызывает сомнения, так как уменьшение длины обкладок приводит к пропорциональному уменьшению мощности разряда, а, следовательно, и фактора P/V . В этом случае уменьшение концентрации озона логически следует как из уравнения (IV.2), так и из уравнения (IV.10). Однако из этих результатов нельзя сделать никакого вывода о специфическом влиянии длины реакционной зоны на концентрацию озона.

Таким образом, если бы при синтезе озона наблюдался один из предельных случаев переноса реагирующих веществ вдоль потока (идеальное вытеснение или идеальное смешение), то при постоянном P/V длина реакционной зоны озонатора не должна была бы влиять на концентрацию получаемого озона. Однако, как отмечалось выше, при синтезе озона наблюдается промежуточный случай переноса озона вдоль потока. В этом случае концентрация озона на выходе из озонатора определяется уравнением (IV.23). В это уравнение длина реакционной зоны озонатора (L) входит как в явном, так и в неявном виде. Для сравнения концентрации озона при одинаковом значении P/V необходимо ввести в уравнение (IV.23) объемную скорость потока газа вместо линейной и константу разложения озона, отнесенную к удельной объемной мощности разряда. В этом случае для входящих в уравнение (IV.23) величин a_1, a_2, a_3, L и $a_4 L$ получим:

$$a_{1,2} = \frac{V}{2DS} \left(1 \pm \sqrt{1 + k_1 \frac{P}{V} \frac{D}{V} \frac{S}{L}} \right); \quad (\text{IV.34})$$

$$a_{1,2} \cdot L = \frac{vL}{2DS} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4k_1 \frac{pDS}{v^2 L}} \right). \quad (\text{IV.35})$$

Сравнение работы озонаторов с различной длиной реакционной зоны можно проводить или при постоянной площади сечения разрядного промежутка (S), или при постоянном его объеме (F). В последнем случае $S = \frac{F}{L}$ и вместо уравнений (IV.34) и (IV.35) будут иметь силу соотношения

$$a_{1,2} = \frac{vL}{2DF} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4k_1 \frac{DF}{vL^2} \frac{p}{v}} \right); \quad (\text{IV.36})$$

$$a_{1,2} L = \frac{vL^2}{2DF} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4k_1 \frac{DFp}{vL^2 v}} \right). \quad (\text{IV.37})$$

Если работа озонаторов сравнивается при постоянной площади сечения разрядного промежутка, одновременно с длиной озонатора будет изменяться и его мощность. Поэтому для сохранения постоянства p/v потребуется пропорциональное увеличение объемной скорости потока газа. Если же сравнение производится при постоянном объеме реакционной зоны, можно сохранить неизменными и мощность и скорость потока газа.

Как можно видеть из уравнений (IV.34 - IV.37), в обоих случаях при постоянном p/v изменение $a_{1,2}$ и $a_{1,2}L$ при изменении длины разрядной зоны одинаково, поэтому можно ограничиться рассмотрением какого-либо одного из этих случаев.

При предельных изменениях длины реакционной зоны получим: при $L \rightarrow 0$

$$a_1 \rightarrow 0; a_2 \rightarrow 0; a_1 L \rightarrow 0; a_2 L \rightarrow 0. \quad (\text{IV.38})$$

Подстановка этих значений в уравнение (IV.23) приводит к неопределенности. Раскрывая неопределенность, найдем, что при $L \rightarrow 0$

$$X = \frac{k_0 \frac{p}{v}}{1 + k_1 \frac{p}{v}}; \quad (\text{IV.10})$$

т.е. получается уравнение, соответствующее идеальному смешению реагирующих веществ.

При $L \rightarrow \infty$

$$a_1 \rightarrow \infty; a_2 \rightarrow 0; a_1 L \rightarrow \infty; a_2 L \rightarrow k_1 \frac{p}{v}. \quad (\text{IV.39})$$

Вновь раскрывая неопределенность, получающуюся при подста-

новке этих пределов в уравнение (IV.23), получим:

$$X \rightarrow \frac{k_0}{k_1} \left(1 - e^{-k_1 \frac{p}{v}} \right). \quad (\text{IV.2})$$

что идентично уравнению (IV.2) для случая идеального вытеснения.

Таким образом, при изменении длины реакционной зоны озонатора от нуля до бесконечности работа озонатора последовательно проходит от идеального смешения до идеального вытеснения реагирующих веществ. Этот вывод соответствует отмеченной выше общей закономерности кинетики реакций в потоке.

Действительно, и при постоянной площади сечения разрядного промежутка и при постоянном объеме реакционной зоны, увеличение длины разрядной зоны при постоянном p/v приводит к увеличению линейной скорости потока газа. Следовательно, чем больше длина реактора, тем меньшую роль будут играть диффузионные процессы. При $L \rightarrow 0$ линейная скорость потока также стремится к нулю и диффузия реагирующих веществ приводит к их полному перемешиванию. При $L \rightarrow \infty$ линейная скорость бесконечна и диффузионный перенос вещества подавляется массовым потоком.

Как уже отмечалось, при идеальном вытеснении эффективность работы озонатора выше, чем при идеальном смешении. Следовательно, с этой точки зрения должны быть более эффективны озонаторы с большой длиной разрядной зоны и малой площадью сечения разрядного промежутка.

В случае идеального смешения реагирующих веществ вывод о большей эффективности последовательного соединения озонаторов (уравнение IV.33) сохраняет свою силу и при сравнении работы одного большого озонатора с работой такого же озонатора, но разбитого на n секций. При этом все параметры озонатора: площадь сечения разрядного промежутка, суммарная длина реакционной зоны, линейная скорость потока и суммарная мощность, останутся одинаковыми. Несмотря на это озонатор, разбитый на n секций, будет работать эффективнее.

Таким образом, секционирование озонатора будет выгодно только при относительно малых линейных скоростях потока газа, т.е. для озонаторов с большой площадью сечения разрядного промежутка. В некоторых случаях, когда необходимо уменьшение гидродинамического перепада давления на озонаторе, это может иметь существенное значение.

4. Влияние на синтез озона температуры электродов озонатора

Влияние температуры электродов озонатора на электросинтез озона было рассмотрено уже в одной из самых ранних работ в этой области.

В 1863 г. Л.Бабо [16] исследовал синтез озона в интервале температур от -19° до $+93^{\circ}\text{C}$. Он пришел, как теперь ясно, к неправильному выводу о том, что температура не оказывает влияния на концентрацию озона. Более поздние исследования показали, что концентрация озона растет с понижением температуры [17 - 23]. А.Бейль [18], исследовавший влияние температуры в интервале от -73 до 170°C , нашел, что равновесная концентрация озона примерно линейно падает с ростом температуры. Он также заметил, что влияние температуры электродов на синтез озона зависит от степени осушки исходного кислорода. Опыты Л.Ладенбурга [19] подтвердили эти данные. Согласно опытам равновесная концентрация озона увеличивается с 4,53 до 10,79 % при понижении температуры с 30 до 0°C .

Г.Кессенер [20] исследовал влияние температуры на образование озона в высокочастотном разряде. Основной вывод из его работы - повышение концентрации и энергетического выхода озона при понижении температуры.

С.Торп. и В.Армстронг [21] также нашли, что при снижении температуры с $+20$ до -50°C выход озона повышается в три раза.

В противоположность этим авторам Е.Барбург и Л.Лейтхаузер [23] пришли к выводу, что концентрация озона увеличивается с ростом температуры. Этот результат, по-видимому, связан с ошибками в проведении опытов. Источники подобных ошибок можно видеть на примере работы Н.Пушина и М.Каухчевой [29 гл.III], которые считали, что выход озона (количество получаемого за один час озона) проходит через максимум при температуре 20°C . Авторы допустили ошибки как в конструкции озонатора, так и в методике проведения опытов. Конструкция озонатора не предусматривала охлаждения и термостатирования внутреннего электрода. Температура этого электрода в течение опыта менялась, причем в некоторых опытах настолько значительно, что электролит, находящийся в соприкосновении с электродом, закипал.

Сравнение выходов озона при различных температурах проводилось при одинаковых концентрациях озона, что можно было достичь только при изменении скорости потока кислорода, т.е.

при различных кинетических режимах работы озонатора. Следовательно, на выход озона одновременно оказывали влияние два фактора: изменение температуры электродов и изменение скорости потока. Отсутствие кинетической обработки опытных данных не позволило разделить эти факторы, поэтому авторы пришли к ошибочным выводам.

Основной недостаток всех перечисленных работ заключается в том, что полученные в них данные недостаточны для кинетических расчетов. Опыты большей частью проводились либо в стационарных условиях, либо при одной постоянной скорости потока газа. Кроме того во многих работах не проводятся необходимые данные об условиях проведения опыта, конструкции и геометрических размерах озонаторов.

Влияние температуры электродов озонатора на синтез озона при различных скоростях потока газа было изучено Д.В.Филиповым совместно с Н.И.Кобозевым [24] на установке аналогичной, описанной выше (гл.I). Она отличалась лишь конструкцией системы охлаждения и термостатирования электродов озонатора. Эта система состояла из двух электрически изолированных частей, служащих для раздельного охлаждения внутреннего и внешнего электродов. Каждая часть включала: холодильник в виде спирали, помещенной в дьюаровский сосуд, наполненный смесью ацетона с твердой углекислотой и укрепленный для регулировки температуры на винтовом подъемнике, циркуляционный насос и спиртовой термометр. Охладительная система внутреннего высоковольтного электрода была выполнена таким образом, что все ее детали были электрически изолированы от земли. Вращение насоса также производилось через специальный изолированный привод.

В качестве холодильного агента использовался 96 %-ный этиловый спирт. Для повышения электропроводности спирта особенно при низких температурах к нему добавлялось небольшое количество соляной кислоты.

Все детали охлаждающей системы и реактор были теплоизолированы асбестом.

В работе использовался озонатор с проточным охлаждением обоих электродов (см. гл.II). Он имел следующие размеры: наружный диаметр внешнего электрода - 41,9 мм, внутренний диаметр - 39,7 мм; наружный диаметр внутреннего электрода - 35,8 мм, внутренний диаметр - 33 мм; величина разрядного промежутка - 1,95 мм; длина реакционной зоны - 350 мм.

Опыты проводились при давлении кислорода в реакторе 770 мм рт. ст. и частоте электрического тока 1500 Гц. При всех температурах, кроме -40°C , напряжение на реакторе равнялось 7800 В. При -40°C в связи со значительным падением силы тока пришлось повысить напряжение до 8800 В. Сила тока в разных опытах менялась с изменением температуры и скорости потока кислорода через реактор. Непостоянство силы тока связано с изменением состава газа при образовании озона.

Были проведены опыты при температурах: -40° ; -20° ; -10° ; 0° ; $+10^{\circ}$; $+20^{\circ}\text{C}$. При всех температурах (кроме $+20^{\circ}\text{C}$) скорость потока кислорода в опытах менялась от 10 до 125 л/ч. При 20°C была определена только равновесная концентрация озона.

Результаты опытов приведены на рис. IV.2 в виде кинетических кривых зависимости концентрации озона от отношения объема реакционной зоны озонатора к объемной скорости потока газа ($\frac{F}{V}$).

Найденные закономерности позволяют определить условия, при которых возможно получение повышения концентраций озона. Для этого необходимо охлаждение электродов до низкой температуры и проведение синтеза при сравнительно больших значениях фактора $\frac{F}{V}$. При соблюдении этих условий в наших опытах удалось получить довольно значительную концентрацию озона в 16 об.%.
К этому же выводу можно придти, если рассчитать кинетические константы образования и разложения озона в разряде, которые можно рассчитать по уравнению (IV.2), приняв первый порядок как реакции разложения, так и реакции образования озона. Расчет кинетических констант показывает, что константа разложения озона не остается постоянной для каждой кинетической кривой, а увеличивается с ростом скорости потока газа. Это связано с рассмотренным выше влиянием диффузии озона вдоль потока.

Сравнение средних значений кинетических констант для различных температур показывает, что температура влияет только на константу разложения озона, которая увеличивается с ростом тем-

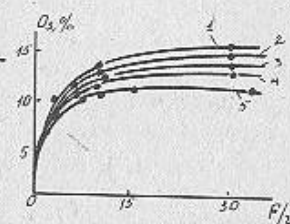


Рис. IV.2. Зависимость концентрации озона от отношения объема реакционной зоны озонатора к объемной скорости потока газа при различных температурах электродов: 1- -40° ; 2- -20° ; 3- -10° ; 4- 0° ; 5- 10°C

пературы.

На рис. IV.3 приведена зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$. Значение k , для $+20^{\circ}\text{C}$ вычислено по равновесной концентрации озона и среднему (для всех остальных температур) значению константы образования озона.

Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ имеет линейный характер, т. е. выполняется закон Аррениуса.

Вычисленная из наклона прямой величина энергии активации равна 1800 кал/моль. Следует отметить, что эта величина энергии активации требует уточнения. Она рассчитывалась по зависимости константы разложения озона не от температуры газа в реакционной зоне озонатора, а от температуры охлаждающей электроды озонатора жидкости. Как будет показано ниже, между газом и охлаждающей жидкостью имеется довольно значительный температурный перепад. Этот перепад, зависящий от мощности разряда, можно рассчитать по формулам, приведенным в следующем разделе. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ с учетом разности температур между охлаждающей жидкостью и газом в разрядной зоне показаны на рис. IV.3 в виде прямой 2. Расчет энергии активации реакции разложения озона по этой прямой дает величину 2100 кал/моль. Такое малое значение энергии активации указывает на то, что разложение озона в озонаторе идет не термическим путем. Для термического разложения озона характерны большие значения энергии активации. Так, например, в работе [25] нашли, что энергия активации термического распада озона изменялась от 18 до 27 ккал/моль при

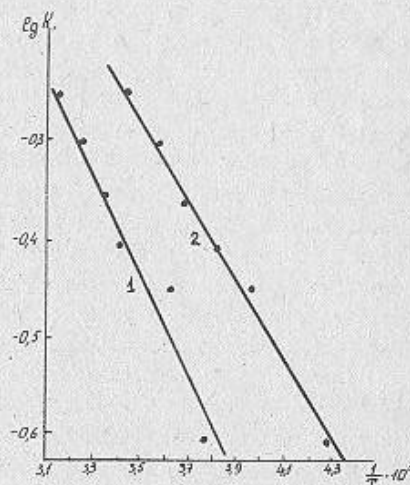


Рис. IV.3. Зависимость логарифма константы разложения озона от обратной величины температуры: 1- по температурам электродов озонатора; 2- по температурам газа в разрядном промежутке

перепад. Этот перепад, зависящий от мощности разряда, можно рассчитать по формулам, приведенным в следующем разделе. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ с учетом разности температур между охлаждающей жидкостью и газом в разрядной зоне показаны на рис. IV.3 в виде прямой 2. Расчет энергии активации реакции разложения озона по этой прямой дает величину 2100 кал/моль. Такое малое значение энергии активации указывает на то, что разложение озона в озонаторе идет не термическим путем. Для термического разложения озона характерны большие значения энергии активации. Так, например, в работе [25] нашли, что энергия активации термического распада озона изменялась от 18 до 27 ккал/моль при

уменьшении концентрации распадающегося озона от 95-97% до 3 об. %.

Напротив, малые значения энергии активации характерны для фотохимических реакций. Это можно объяснить тем, что при первичных фотохимических процессах основная доля энергии активации вносится поглощением кванта света - процессом, в первом приближении не зависящим от температуры. Доля же термической энергии в общей энергии активации незначительна, поэтому температурные коэффициенты малы. Скорость первичного фотохимического процесса вообще может не зависеть от температуры. В этом случае основную роль в температурной зависимости будут играть вторичные (темновые) процессы. Поскольку такими процессами в большинстве случаев является реакция с участием радикалов или свободных атомов, для них характерны также малые значения энергии активации.

Аналогичная картина должна наблюдаться при реакциях в электрических разрядах. В этом случае первичные процессы протекают за счет энергии, полученной молекулами от электронов, поэтому энергия активации также должна быть мала.

Сказанное о константе разложения озона относится также и к константе его образования, которая, как отмечалось выше, в пределах ошибок опыта вообще не зависит от температуры. Это безусловно является еще одним доказательством нетермического характера активации химических реакций в электрических разрядах.

5. Зависимость электросинтеза озона от мощности разряда

Как отмечалось выше, мощность разряда является одним из основных факторов, определяющих процесс электросинтеза озона. Несмотря на важность этого вопроса, литература, относящаяся к нему, очень бедна. Большинство работ касается влияния на электросинтез озона не мощности разряда, а лишь отдельных электрических параметров, от которых в свою очередь зависит мощность (сила тока, напряжение, частота тока и т.д.).

Н.Беккер [27 гл.III] предложил упомянутое выше эмпирическое уравнение (IV.2) для зависимости концентрации озона от мощности разряда. Он также исследовал влияние различных электрических параметров, определяющих мощность разряда, в первую очередь частоты и напряжения, и нашел, что ни частота, ни напряжение не играют специфической роли в электросинтезе озона; их влияние сказывается на образовании озона лишь постольку,

поскольку они изменяют мощность разряда. Х.Беккер также обнаружил, что увеличение мощности свыше некоторого определенного значения приводит к снижению концентрации озона.

А.Штарк [29 гл.III], изучавший влияние частоты тока, также пришел к выводу, что изменение концентрации озона при повышении частоты тока до 10000 Гц, происходит только вследствие изменения мощности разряда.

В.Бреннер [26] провел изучение электросинтеза озона при различных мощностях разряда и при постоянной скорости потока газа. В его опытах мощность менялась от 1 до 34 Вт, а скорость потока кислорода составляла 6 л/ч. Автор установил, что повышение мощности разряда приводит к увеличению концентрации озона до некоторого предела. Кинетическая кривая зависимости концентрации озона от величины фактора P/v , построенная по его данным, аналогична рассмотренным выше кинетическим кривым.

Как мы уже отмечали, наиболее полно влияние мощности на электросинтез озона можно отразить введением в кинетические уравнения предложенного С.С.Васильевым, Н.И.Кобозевым и Е.Н.Еремичевым [1] фактора удельной энергии P/v . Этот фактор правильно передает зависимость концентрации озона от мощности при сравнительно небольших мощностях разряда.

Однако в работах [27, 35 гл.III] при дальнейшем повышении мощности было обнаружено снижение концентрации озона. Это свидетельствует о том, что влияние мощности на электросинтез озона не объясняется полностью фактором удельной энергии и что мощность разряда обладает, помимо того некоторым специфическим действием.

В одной из работ [35, гл.III] на озонаторе с разрядным промежутком в 1 мм было проведено пять серий опытов при скоростях потока кислорода 3,6, 10, 20 и 30 л/ч. В каждой серии опытов мощность разряда изменялась от 7,3 до 100 Вт. Озонатор имел следующие размеры: внутренний диаметр внутреннего электрода - 19,4 мм, внешний - 20,8 мм; внутренний диаметр наружного электрода - 22,8 мм, внешний - 24,2 мм. Длина реакционной зоны - 180 мм. Давление кислорода автоматически поддерживалось постоянным на уровне $775 \pm 0,1$ мм рт.ст. Охлаждение электродов озонатора производилось путем принудительной циркуляции четыреххлористого углерода. Температура четыреххлористого углерода поддерживалась с помощью термостата на уровне $20,6 \pm 0,05$ °C. Частота тока равнялась 1350 Гц.

На рис. IV.4 приведены графики зависимости концентрации озона от величины фактора P/V при различных скоростях потока кислорода. Экспериментальные данные нанесены на графике в виде точек. Кривая I рассчитана по уравнению

$$x = \frac{k_0 a}{k_0 + k_1} \left\{ 1 - \exp \left[- (k_0 + k_1) \frac{P}{V} \right] \right\}. \quad (\text{IV.40})$$

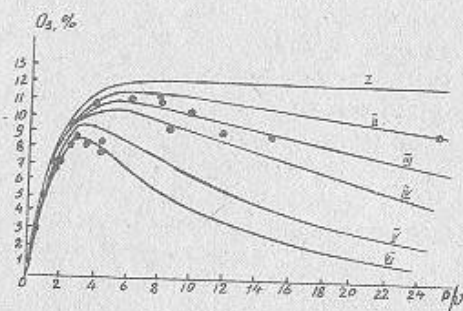


Рис. IV.4. Кинетические кривые синтеза озона при различных скоростях потока газа:
2 - 3; 3 - 6; 4 - 10; 5 - 20; 6 - 30 л/ч

Это уравнение получается вместо уравнения (IV.2), если принять, что озон образуется по первому порядку. Метод расчета и значения констант, входящих в уравнение, приведены ниже.

Из рис. IV.4. видно, что экспериментальные точки значительно отклоняются от кривой I, причем, тем сильнее, чем больше значение фактора P/V . Концентрация озона с ростом величины фактора P/V увеличивается, проходит через максимум, а затем начинает падать. По мере увеличения скорости потока кислорода концентрация озона проходит через максимум при уменьшающихся значениях фактора P/V , а величина концентрации в этих максимумах уменьшается. Действительно, при скорости потока кислорода 6 л/ч (кривая III) концентрация озона проходит через максимум при $P/V = 5,0$ Вт.ч/л, а при скорости 30 л/ч максимум концентрации озона наступает уже при $P/V = 2,8$ Вт.ч/л. Максимальные концентрации озона при этих скоростях потока соответственно равны II и 8,1 об.%.
 Отсюда следует, что величина фактора P/V не является единственным параметром, определяющим концентрацию озона.

Существуют еще некоторые другие параметры, в значительной степени влияющие на синтез озона. Одним из них может быть температура газа в реакционной зоне озонатора, зависящая от мощности разряда.

Среднюю температуру газа в реакционной зоне можно определить, если рассчитать по известным формулам теории теплопередачи перепад температуры между газом в реакционной зоне и жидкостью, охлаждающей электроды. Этот перепад температуры складывается: из перепада в газе ($\Delta t^\circ_{\text{газ}}$), в стеклянных стенках электродов ($\Delta t^\circ_{\text{стекла}}$) и в пленке охлаждающей жидкости на границе соприкосновения с поверхностью электрода ($\Delta t^\circ_{\text{пленки}}$). Кроме того, к этой сумме следует добавить половину величины повышения температуры охлаждающей жидкости ($\Delta t^\circ_{\text{жидкости}}$) — среднее повышение температуры охлаждающей жидкости. Такой расчет является несколько упрощенным. Точнее следовало бы рассматривать повышение температуры для каждого сечения озонатора в зависимости от расстояния до входа охлаждающей жидкости в озонатор. Однако повышение температуры охлаждающей жидкости обычно невелико, поэтому расчет по среднему повышению температуры не вносит существенных ошибок. Таким образом, повышение температуры газа относительно нормальной температуры охлаждающей жидкости (20 °C) составит:

$$\Delta t^\circ_{\text{общ}} = \Delta t^\circ_{\text{газ}} + \Delta t^\circ_{\text{стекла}} + \Delta t^\circ_{\text{пленки}} + \frac{1}{2} \Delta t^\circ_{\text{жидкости}} \quad (\text{IV.41})$$

Схема распределения температурных перепадов в озонаторе приведена на рис. IV.5.

Повышение температуры охлаждающей жидкости можно подсчитать по формуле:

$$\Delta t_{\text{жидкости}} = \frac{2Q}{C V \pi D^2 \rho} \quad (\text{IV.42})$$

где: Q — количество тепла выделяемое в разряде, кал/с;
 V — линейная скорость потока охлаждающей жидкости, см/с;
 D — диаметр внутреннего электрода; * см. след. стр.
 C — теплоемкость охлаждающей жидкости, кал/г.град;
 ρ — удельный вес охлаждающей жидкости, г/см³.

Для расчета температурного перепада в пленке жидкости на границе соприкосновения жидкости с поверхностью электродов

(Δt° пленки) необходимо знать коэффициент теплоотдачи от стенки электрода к жидкости. Для коэффициента теплоотдачи α от стенки трубы к жидкости, протекающей в этой трубе, при отношении длины трубы к ее диаметру, равном 10, теория теплопередачи дает следующее выражение [27]:

$$\alpha = 0,95 \cdot Re^{0,25} (\gamma \cdot Pr)^{0,1} Pr^{0,25} \frac{\lambda_{ж}}{D}, \quad (IV.43)$$

где: Re - критерий (число) Рейнольдса; γ - критерий Грасгофа; Pr - критерий Прандтля; D - эквивалентный диаметр трубы; λ - коэффициент теплопроводности охлаждающей жидкости, кал/см.сек.град. Уравнение (IV.43) справедливо для ламинарных потоков жидкости, т.е. при значениях критерия Рейнольдса, не превышающих 2400.

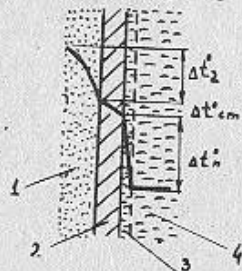


Рис. IV.5. Схема температурных перепадов на различных элементах озонатора:
1- газ в разрядном промежутке; 2- стенка электрода;
3- пленка жидкости; 4- охлаждающая жидкость

Критерий Рейнольдса, Прандтля и Грасгофа равны:

$$Re = \frac{v_a D r}{\mu}, \quad (IV.44)$$

Расчет температурных перепадов производится только для внутреннего электрода, так как условия охлаждения внешнего электрода были тождественны.

где: v_a - скорость потока жидкости, см/с;
 γ - удельный вес жидкости, г/см³;
 μ - динамическая вязкость, г/см.с

$$Pr = \frac{C \mu}{\lambda}, \quad (IV.45)$$

где: C - теплоемкость жидкости

$$\gamma = \frac{D^3 g \beta \gamma^2 \Delta t^\circ}{\mu^2}, \quad (IV.46)$$

где: g - ускорение свободного падения, см/с²;
 β - коэффициент объемного расширения жидкости;
 Δt° - перепад температуры в пленке жидкости.

В нашем случае линейная скорость потока охлаждающей жидкости $v_a = 3,8$ см/с; диаметр внутреннего электрода $D = 1,94$ см; длина реакционной зоны $b = 18$ см; удельный вес $\gamma = 1,6$ г/см³; динамическая вязкость $\mu_{20^\circ} = 0,01$ пуаз, коэффициент теплопроводности $\lambda_{ж} = 0,253$ кал/см.с.град; теплоемкость $C = 0,202$ кал/г.град; коэффициент объемного расширения $\beta = 0,00124$ кал/г.град. Подставив эти числовые значения в формулу (IV.44), найдем, что $Re = 1180$. Это значение числа Рейнольдса указывает на ламинарный характер потока жидкости, а, следовательно, на возможность применения уравнения (IV.43)

Из формулы (IV.45) получим $Pr = 8,02$.

Для определения значения критерия Грасгофа необходимо знать хотя бы приблизительно величину перепада температуры в пленке жидкости. Как будет видно из приведенных ниже расчетов, перепад температуры на пленке жидкости при максимальной мощности разряда достигает величины порядка 25-30 °C. Если принять перепад температуры равным его значению при средней величине мощности, т.е. примерно 10 °C, точность определения коэффициента теплоотдачи будет вполне достаточной, так как критерий Грасгофа входит в выражение (IV.43) в степени 0,1.

Приняв $\Delta t^\circ = 10$ °C получим по формуле (IV.54), что $\gamma = 2,27 \cdot 10^6$.

Подставив найденные значения критериев подобия в уравнение (IV.43), найдем, что $\alpha = 0,004$ кал/см².с.град.

Перепад температуры между охлаждаемой поверхностью электрода и жидкостью можно определить по уравнению

$$\Delta t_{пленки}^\circ = \frac{Q}{139 \alpha S}, \quad (IV.47)$$

где S - поверхность охлаждения внутреннего электрода, см^2 .
Перепад температуры в стеклянной стенке электрода рассчитывается по закону теплопроводности:

$$\Delta t_{\text{стекла}} = \frac{q \delta}{\lambda c S}, \quad (\text{IV.48})$$

где δ - толщина стенки электрода, см ; λc - коэффициент теплопроводности стенки.

В нашем случае $S = 120 \text{ см}^2$; $\delta = 0,07 \text{ см}$; $\lambda c = 0,0017 \text{ кал/см.с.град}$.

Перепад температуры в газе определить труднее, так как механизм выделения тепла в разрядном промежутке и передачи тепла от газа к стенкам озонатора точно неизвестен. Однако в первом приближении можно допустить, что тепло выделяется равномерно по всему объему реакционной зоны, а его передача осуществляется по законам теплопроводности.

Первое допущение не совсем правильно, так как безусловно часть тепла выделяется непосредственно на поверхности электродов за счет происходящих там процессов рекомбинации электронов, ионов и атомов. Однако эти же процессы могут происходить и в объеме газа.

Во втором допущении не учитывается в явном виде конвективная теплопередача. Косвенно ее можно учесть соответствующим изменением коэффициента теплопроводности.

При сделанных допущениях распределение температуры газа по нормали к поверхности охлаждаемого электрода будет определяться уравнением:

$$t_x^0 = t_{\text{эл}}^0 - \frac{q_0}{\lambda} \left(ax - \frac{x^2}{2} \right), \quad (\text{IV.49})$$

где t_x^0 - температура газа в слое, находящемся на расстоянии от поверхности электрода; $t_{\text{эл}}^0$ - температура газа у поверхности электрода; q_0 - количество тепла, выделяющееся в единице объема реакционной зоны в 1 с; λ - коэффициент теплопроводности газа, кал/см.с.град ; a - расстояние от поверхности электрода до середины разрядного промежутка; x - расстояние от поверхности электрода до рассматриваемого слоя газа. Действительно, выделим в реакционной зоне озонатора на расстоянии x от поверхности электрода, параллельный этой поверхности, слой газа площадью в 1 см^2 и толщиной ax (рис. IV.6).

Рассматривая в стационарном случае поступление тепла в этот слой за счет теплопроводности и выделения тепла в объеме газа, а также унос тепла из слоя за счет теплопроводности, получим уравнение:

$$\lambda \frac{d^2 t^0}{dx^2} + q_0 = 0. \quad (\text{IV.50})$$

Краевые условия для этого уравнения можно сформулировать следующим образом. Так как отвод тепла к каждому электроду озонатора одинаков, то задача симметрична и, следовательно, $\frac{dt^0}{dx} = 0$ при $x=0$.

Кроме того при $x=0$ и $x=2a$ температура газа должна быть равна температуре стенки электрода: $t^0 = t_{\text{эл}}^0$.

Решая уравнение (IV.50) при этих краевых условиях, получим закон распределения температуры в реакционной зоне в виде уравнения (IV.49).

Согласно этому уравнению максимальная температура газа в реакционной зоне, т.е. температура газа в середине разрядного промежутка равна

$$t_{\text{макс}}^0 - t_{\text{эл}}^0 = \frac{q_0 a^2}{2 \lambda r}. \quad (\text{IV.51})$$

Для средней температуры газа в разрядной зоне получим

$$t_{\text{ср}}^0 - t_{\text{эл}}^0 = \Delta t_{\text{ср}}^0 = \frac{q_0 a^2}{3 \lambda r}, \quad (\text{IV.52})$$

или

$$\Delta t_{\text{ср}}^0 = \frac{2}{3} (t_{\text{макс}}^0 - t_{\text{эл}}^0). \quad (\text{IV.53})$$

Для расчета средней температуры газа в реакционной зоне необходимо знать величину коэффициента теплопроводности. Для кислорода кондуктивный коэффициент теплопроводности равен $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ кал/см.с.град}$ (при 0°C).

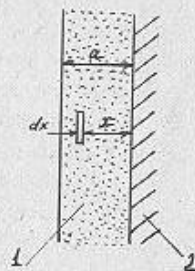


Рис. IV.6. Схема расчета распределения температуры в разрядном промежутке

Однако в нашем случае приходится иметь дело с чистым кислородом, так как он смешан с озоном и атомарным кислородом, кроме того газ частично ионизирован.

Теплопроводность также не имеет чисто кондуктивного характера, а осложнена конвективным переносом тепла. Поэтому пришлось прибегнуть к экспериментальному определению эффективного коэффициента теплопроводности. Методика проведения опыта и расчетов будет рассмотрена ниже. Эффективный коэффициент электропроводности оказался равным $14 \cdot 10^{-5}$ кал/см.с.град., т.е. он более чем в два раза превышает коэффициент теплопроводности кислорода.

В таблице IV.2 приведены перепады температур в различных частях озонатора, рассчитанные по уравнениям (IV.42, IV.47, IV.49, IV.52) для серии опытов при скорости потока кислорода 30 л/ч.

Таблица IV.2
Перепады температур в различных частях озонатора

Мощность тепловых потерь, Вт	$\frac{1}{2} \Delta t^\circ$ жидк.	Δt° пленки	Δt° стекло	Δt° газ	Δt° общ.
8,7	0,14	2,16	0,36	0,78	3,44
22,5	0,37	5,57	0,93	2,02	8,88
32,9	0,54	8,16	1,35	2,96	13,0
52,0	0,85	12,9	2,12	4,67	20,5
65,7	1,08	16,3	2,70	5,91	26,0
85,7	1,42	21,3	3,52	7,72	34,0
105,0	1,73	26,1	4,32	9,45	41,6

Из таблицы видно, что самый большой перепад температуры возникает в пленке жидкости на поверхности разряда между стеной электрода и охлаждаемой жидкостью. Перепад температуры на этой границе составляет более 60% общего перепада. Однако следует иметь в виду, что такой высокий перепад температуры на пленке связан в данном случае с плохими качествами четыреххлористого углерода как охлаждающей жидкости. У этого вещества

коэффициент теплопроводности равен $0,252 \cdot 10^{-3}$ кал/см.с.град, в то время как, например, у воды он в пять раз больше ($1,38 \cdot 10^{-3}$ кал/см.с.град). Кроме того, в данных опытах линейная скорость потока охлаждающей жидкости была весьма малой - всего 3,8 см/с. При лучших условиях охлаждения температурные перепады будут меньше, однако они все же в сумме составляют довольно значительную величину, поэтому их необходимо учитывать в кинетике синтеза озона. Особенно это следует делать при сравнительно больших мощностях разряда, так как температурный перепад между газом в разрядной зоне и охлаждающей жидкостью является линейной функцией мощности разряда (уравнения IV.42, IV.47, IV.48, IV.52).

Как было показано в предыдущем разделе, повышение температуры газа в реакционной зоне влечет за собой увеличение лишь константы разложения озона с энергией активации, равной 2100 кал/моль. Константа образования озона практически не зависит от температуры.

Таким образом, кинетическое уравнение (IV.40) с учетом зависимости константы разложения озона от температуры будет иметь вид:

$$X = \frac{k_0 a}{k_0 + k_{1,T} e^{\frac{E}{RT_1}}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\rho}{v} \left(\frac{k_0}{k_0 + k_{1,T} e^{\frac{E}{RT_1}}} \right) \right] \right\}, \quad (IV.54)$$

где T_1 - температура жидкости, охлаждающей электроды озонатора (в дальнейшем принимается равной 20°C); T_2 - температура газа в реакционной зоне; $k_{1,T}$ - константа разложения озона при температуре 20°C ; E - энергия активации реакции разложения озона.

Уравнение (IV.54) позволяет объяснить найденную на опыте зависимость концентрации озона от мощности разряда.

Очевидно, улучшение условий охлаждения электродов озонатора (увеличение линейной скорости потока охлаждающей жидкости, увеличение ее теплопроводности, а также теплопроводности материала электродов и т.д.) позволяет уменьшить перепад температуры между охлаждающей жидкостью и газом и тем самым приблизить процесс синтеза озона к оптимальным условиям, соответствующим предельной теоретической кривой (кривая I на рис. IV.4). При этом достигается увеличение концентрации озона, его энергетического выхода, а также производительности озонатора.

С этой точки зрения совершенно неприемлемы довольно широко распространенные конструкции озонаторов без проточного охлаждения электродов. Они не могут обеспечить не только эффективности, но и стабильности работы, особенно при питании их электрическим током повышенной частоты.

6. Влияние на синтез озона величины разрядного промежутка озонатора

Величина разрядного промежутка оказывает влияние как на электрические, так и на кинетические характеристики озонаторов. Поэтому при рассмотрении этого вопроса необходимо учитывать совокупность изменения электрических и кинетических параметров. На это не обращалось внимания, например, в работе Е. Варбурга и Л. Лейтхаузера [28], которые изучили синтез озона в озонаторах с разрядными промежутками в 0,5; 1,4; 3,7 мм. В своих опытах авторы изменяли одновременно и величину разрядного промежутка и силу тока. Кроме того, в работе не приведено никаких данных о напряжении на озонаторах, мощности разряда и скорости потока газа. Поэтому по результатам работы трудно сделать какие-либо теоретические выводы. Единственный практический вывод из нее — уменьшение концентрации образующегося озона с ростом разрядного промежутка. Однако при отсутствии необходимых данных этот вывод также не является достаточно доказанным.

Влияние величины разрядного промежутка на синтез озона зависит от условий проведения опытов. В случае озонаторов с различными промежутками общая активная мощность уже не является достаточным критерием сравнения. При одинаковой активной мощности будет различной объемная плотность выделяющейся энергии, а это приведет к различию температурных режимов. Поэтому более эффективным критерием сравнения в этом случае является удельная объемная мощность озонаторов — активная мощность, приходящаяся на единицу объема разрядной зоны.

Чем больше разрядный промежуток озонатора, тем больший поток энергии при равной удельной объемной мощности отводится через единицу площади электродов и тем больший температурный перепад устанавливается между газом в разрядном промежутке и охлаждающей жидкостью.

Это должно привести к снижению концентрации озона при увеличении разрядного промежутка.

Было проведено подробное изучение синтеза озона в озонаторах с различными разрядными промежутками при изменении мощности разряда и скорости потока газа. Кроме приведенных в предыдущем разделе, были изучены также озонаторы с разрядными промежутками 2,1; 2,9; 4,2 мм. Опыты проводились при изменении скорости потока кислорода от 3 до 340 л/ч и мощности от 2,5 до 205 Вт.

Результаты опытов изображены на рис. IV.7а, IV.7б, IV.7в в виде кинетических кривых зависимости концентрации озона от величины фактора P/v , причем каждая кривая соответствует определенной постоянной скорости потока кислорода.

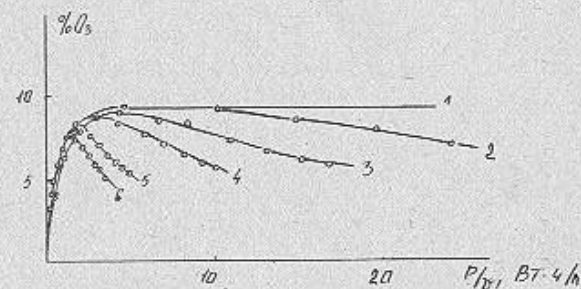


Рис. IV.7а. Кинетические кривые синтеза озона в озонаторе с разрядным промежутком 2,1 мм при различных скоростях потока кислорода: 2 — 3; 3 — 6; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 29,5 л/ч

Сравнение этих кинетических кривых показывает, что максимальная концентрация озона падает с увеличением разрядного промежутка от 10,0 (разрядный промежуток 1 мм) до 6,4% (разрядный промежуток 4,2 мм). Кроме того, можно заметить, что начальные участки кинетических кривых не совпадают между собой, а идут из начала координат под разными углами, при этом чем меньше скорость потока газа, тем более полого идет кривая. При больших скоростях потока кривые сближаются.

Аномальный вид кривых (малочисленные максимумы) можно объяснить теми же причинами, которые были указаны при рассмотрении озонатора с разрядными промежутками в 1 мм. Эти причины связаны с изменением температурного режима работы озонатора при изменении

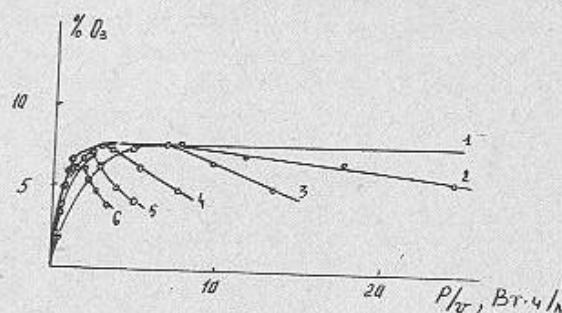


Рис. IV.76. Кинетические кривые синтеза озона в озонаторе с разрядным промежутком 2,9 мм при различных скоростях потока кислорода: 2 - 3; 3 - 6; 4 - 10; 5 - 20; 6 - 30 л/ч

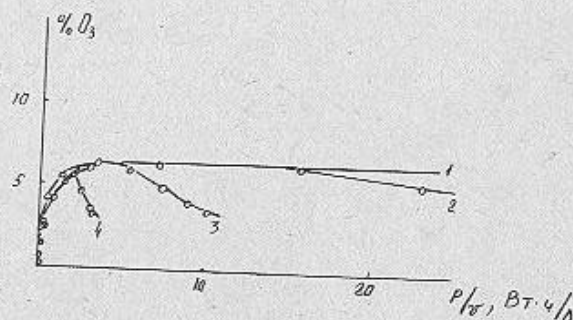


Рис. IV.7в. Кинетические кривые синтеза озона при различных скоростях потока кислорода: 2 - 3; 3 - 10; 4 - 30 л/ч

Из полученных результатов можно сделать общий вывод о том, что при одинаковом режиме охлаждения электродов концентрация озона падает с увеличением разрядного промежутка.

Как было показано в главе III, при постоянной силе тока увеличение разрядного промежутка приводит к монотонному росту общей мощности. Удельная мощность в этом случае при изменении величины разрядного промежутка проходит через максимум и затем

стремится к постоянному значению.

Для сопоставления эффективности работы озонаторов с различными разрядными промежутками необходимо сравнить температурные перепады в газе. Эти перепады пропорциональны удельной мощности разряда и квадрату величины разрядного промежутка. Для рассматриваемых озонаторов эта величина монотонно возрастает. В соответствии с этим уменьшается также равновесная концентрация озона (рис. IV.17). Исключение представляет первый озонатор, который по своим размерам и конструкции значительно отличается от остальных. У этого озонатора удельная мощность и плотность тока значительно превосходят мощность и плотность тока следующего озонатора, поэтому равновесная концентрация меньше. Изменение концентрации озона в опытах с постоянной силой тока или постоянным напряжением различно. Однако общий характер этого изменения, определяемый ростом температурных перепадов с увеличением разрядных промежутков, остается неизменным. Чем больше разрядный промежуток, тем менее эффективно при прочих равных условиях работает озонатор. Поэтому необходимо стремиться к возможно более узким разрядным промежуткам, конечно, в тех пределах, в которых позволяют это сделать технологические условия и увеличение гидродинамического перепада в потоке газа.

7. Синтез озона при различных давлениях кислорода

Электросинтез озона обычно проводят при атмосферном или небольшом избыточном давлении кислорода. Однако для выяснения механизма синтеза озона, а также описания оптимальных условий синтеза представляет интерес изучение синтеза озона как при более высоких, так и при более низких давлениях.

Литературные данные по синтезу озона при повышенных давлениях противоречивы. Ф.Гартман [29] считал, что выход и концентрация озона растут с повышением давления. К аналогичному выводу пришел Е.Риндторф [30], который предложил для повышения эффективности проводить синтез озона при больших (до 23 атм) давлениях. Напротив, Х.Варгенбер и М.Троппенхауер [31] нашли, что конструкция и выход озона растут при увеличении давления только до двух атмосфер. Дальнейшее повышение давления снижает эффективность синтеза. К общим недостаткам рассмотренных работ относится проведение синтеза озона при одной или нескольких случайно выбранных скоростях потока газа, а также неправиль-

ный выбор электрических параметров, при которых проводились опыты. Так, например, Ф.Гартман проводил опыты при различных давлениях и постоянном напряжении на озонаторе. Изменение напряжения горения разряда в этом случае приводило к существенному изменению мощности, что не учитывалось автором.

Подробное изучение синтеза озона при повышенных давлениях проведено И.А.Семиохимом, Н.И.Кобозевым и Е.Н.Пицхелаури [3]. Они изучили синтез озона при давлениях от 0,5 до 4 атм, при двух значениях тока и при варьировании в широких пределах скорости потока газа при каждом значении давления и силы тока. Это позволило авторам применить к полученным результатам кинетический метод. Было установлено, что при больших значениях P/v (большие концентрации озона, вплоть до равновесных) концентрация и выход озона падают с повышением давления от 1 до 4 атм. Концентрация озона уменьшается также и при понижении давления от 1 до 0,5 атм. Таким образом, наиболее эффективным оказалось проведение синтеза при давлении 1 - 1,5 атм. Однако общая картина изменения концентрации озона при различных давлениях остается аналогичной наблюдаемой при больших значениях P/v . И.А.Семиохим, Н.И.Кобозев и Е.Н.Пицхелаури [3] изучили также кинетику синтеза озона при различных давлениях. Они пришли к выводу, что порядок реакции образования и разложения озона не зависит от давления. Лучшее согласие с опытными данными наблюдается при расчете по уравнению, соответствующему первому порядку, как реакции образования, так и реакции разложения озона.

Результаты работы И.А.Семиохина, Н.И.Кобозева и Е.Н.Пицхелаури в основном подтверждаются опытами, проведенными в озонаторе, описанном в главе II [32]. Озонатор имел внешний стеклянный и внутренний алюминиевый электроды. Величина разрядного промежутка составляла 0,7 мм. К сожалению, из-за технических трудностей не удалось достичь постоянства толщины диэлектрического барьера и величины разрядного промежутка. Условия проведения опытов аналогичны описанным Н.И.Кобозевым, И.А.Семиохимом и Е.Н.Пицхелаури [3]. Особое внимание было обращено на выбор электрического режима работы озонаторов. При изменении давления ни постоянство силы тока, ни тем более постоянство напряжения не обеспечивают сравнимых условий работы озонатора. Поэтому опыты проводились при постоянной активной мощности разряда. Выбор величины силы тока и напряжения, соответствующих

этому условию, производился по вольт-амперным характеристикам озонатора. Озонатор питался электрическим током частотой 1350 Гц.

Результаты опытов в виде кинетических кривых, соответствующих различным давлениям, приведены на рис. IV.8.

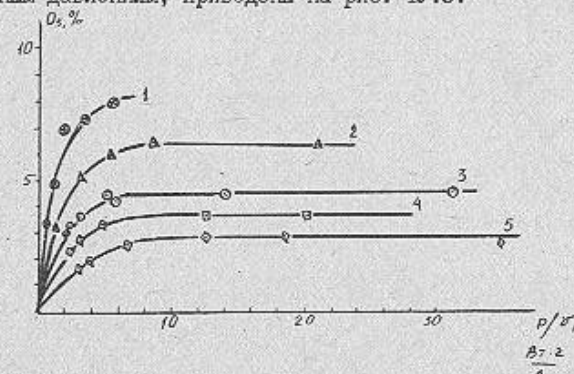


Рис. IV.8. Кинетические кривые синтеза озона при различных давлениях кислорода: 1 - 790 мм рт.ст.; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4 атм

Из рисунка видно, что концентрация озона закономерно падает с повышением давления. Полученные результаты показывают, что повышение давления сверх 1,5 атм неблагоприятно сказывается на синтезе озона.

Весьма интересными оказались результаты по изучению синтеза озона при пониженных давлениях [33]. При уменьшении давления (ниже атмосферного) наблюдается падение концентрации озона. Этот результат не является неожиданным, так как соответствует результатам других авторов, проводивших опыты в стационарных условиях. Более интересный и неожиданный вид имеют кинетические кривые синтеза озона при пониженных давлениях. Оказалось, что кинетические кривые (концентрация озона как функция P/v) проходят через максимум, который тем более резко выражен, чем меньше давление. Установка, на которой проводились опыты, и конструкция озонаторов в основном аналогичны описанным выше. Были использованы три озонатора с различными разрядными промежутками (0,5; 2,0; 4,0 мм). С каждым озонатором были проведены серии опытов при различных скоростях потока газа и давлениях 160, 320, 440, 620 и 780 мм рт.ст. Опыты проводились при пос-

тоянной силе тока, которая составляла 44,4 мА для реакторов №1 и 2 и 30 мА - для реактора №3, за исключением опытов, проведенных с реактором №3 при давлении 760 мм, когда сила тока равнялась 22 мА. Температура жидкости, охлаждающей электроды, поддерживалась равной 22,5 °С. Мощность определялась калориметрически.

Результаты опытов приведены в виде кинетических кривых на рис. IV.9.

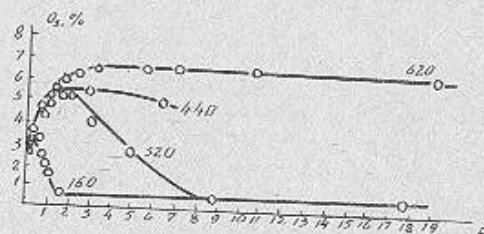


Рис. IV.9. Кинетические кривые синтеза озона при пониженных давлениях кислорода. Озонатор с разрядным промежутком 2 мм

Для расчета величины P/v использовались объемные скорости потока газа в реакторе при данном давлении. Как отмечалось выше, отличительной чертой кинетических кривых синтеза озона при пониженных давлениях является наличие на них максимумов при некоторых значениях P/v . Подобный вид кинетических кривых нельзя объяснить в рамках тех общих кинетических представлений, которые разбирались выше. Появление максимумов не связано с изменением температурного режима работы озонаторов, так как кривые отвечают одной мощности разряда и различным скоростям потока газа. Объяснение аномального вида кинетических кривых следует искать в наличии, по крайней мере, двух процессов образования или разложения озона, по различному зависящих от скорости потока газа. Остановимся на этом вопросе подробно, так как он относится не только к синтезу озона, а представляет общий интерес для кинетики химических реакций в потоке [12]. Зависимость вида кинетических кривых от давления позволяет предположить, что основную роль в появлении максимумов играет диффузия. При этом можно рассматривать две поста-

новки задачи. Во-первых, можно рассматривать условия появления максимума концентрации озона в самом реакторе или непосредственно у его выхода. В этом случае причиной появления максимума может служить специфическая (при разных давлениях) зависимость потока озона из реактора от скорости потока газа. Например, максимумы на кинетических кривых могут объясняться конкуренцией на входе в реактор массового потока газа и встречного диффузионного потока озона с последующим разложением озона вне реактора (диффузионный вынос озона из реактора). Это предположение отвечает наблюдаемой на опыте зависимости вида кинетических кривых от давления. Во-вторых, можно рассматривать (измерять) концентрацию озона не у выхода из реактора, а на некотором расстоянии от него. В этом случае причиной появления максимумов на кинетических кривых может явиться различная зависимость от скорости потока газа и давления процессов образования озона в реакторе и его разложения вне реактора. Разложение озона вне реактора может проходить по различным механизмам. Озон может разлагаться в определенных частях установки. Например, в системе очистки и осушки газа или в системе разложения озона после реактора. В дальнейшем будем называть этот случай случаем сосредоточенных отрицательных источников озона вне реактора. Однако озон может разлагаться и во всем объеме установки, причем это разложение может иметь гомогенный или гетерогенный характер. Два последних процесса различаются зависимостью от давления. Однако в общей постановке задачи они будут объединены одним названием - случаем рассредоточенных отрицательных источников озона вне реактора.

Рассмотрим вначале определение концентрации озона у выхода из озонатора для случая сосредоточенных отрицательных источников озона. В этом случае процесс электросинтеза озона должен описываться тем же дифференциальным уравнением, решение которого при отсутствии диффузионного выноса было рассмотрено выше:

$$D \frac{d^2x}{dl^2} - v \frac{dx}{dl} - w = 0. \quad (IV.16)$$

Однако краевые условия будут уже существенно иными. При наличии диффузионного выноса процессы диффузии необходимо рассматривать не только в озонаторе, но и вне его. Дифференциальные

уравнения, описывающие диффузию вне реактора, аналогичны уравнению (IV.16), за исключением того, что они не содержат членов, относящихся к химической реакции в озонаторе. Кроме того из-за различия характера потока в озонаторе и в трубках, подводящих к нему газ, а также вследствие разности сечений разрядного промежутка и этих трубок коэффициенты диффузии (которые могут иметь эффективный характер) и линейные скорости потока газа до озонатора, в озонаторе и после него могут отличаться друг от друга).

Таким образом, уравнения, описывающие процессы диффузии на входе и выходе озонатора, будут иметь следующий вид:

$$D' \frac{d^2 x}{d\ell^2} - v' \frac{dx}{d\ell} = 0; \quad (IV.55)$$

$$D'' \frac{d^2 x}{d\ell^2} - v'' \frac{dx}{d\ell} = 0. \quad (IV.56)$$

Необходимо также сформулировать краевые условия для этих уравнений. Поскольку в данном случае нас интересует не распределение концентрации озона вне реактора, а общий диффузионный поток озона из озонатора, можно заменить все отрицательные источники озона вне реактора двумя эффективными отрицательными источниками, поместив один из них на некоторое расстояние L_1 до реактора, а второй - на расстояние L_2 после него, и считая концентрацию озона у этих источников либо постоянной, либо равной нулю. Конечно подобная постановка вопроса не будет полностью отвечать точному описанию механизма разложения озона вне реактора, который в конкретных случаях, например в зависимости от конструкции установки, может быть различен, но она вполне достаточна для отражения характерных особенностей кинетики синтеза озона в этом случае.

Решение уравнения (IV.17) при условии сопряжения его решения с решениями уравнений (IV.55) и (IV.56) будет иметь вид

$$x = \frac{k_0}{k_1} \left\{ 1 - \frac{D(q_1 v / (q_2 \cdot a_1)) e^{\frac{k_1}{a_1} L_1} (q_1 v / (q_2 \cdot \frac{k_1}{a_1})) e^{a_1 L_1} (q_2 v / (q_1 \cdot \frac{k_1}{a_1})) e^{a_1 L_1}}{(q_1 - \frac{k_1}{a_1}) (q_2 \cdot \frac{k_1}{a_1}) e^{a_1 L_1} - (q_1 - \frac{k_1}{a_1}) (q_2 \cdot \frac{k_1}{a_1}) e^{a_1 L_1}} \right\} \quad (IV.57)$$

где a_1 и a_2 - корни характеристического уравнения (IV.21)

$$q_1 = \frac{v' e^{-\frac{k_1}{a_1} L_1}}{1 - e^{-\frac{k_1}{a_1} L_1}};$$

$$q_2 = \frac{v''}{1 - e^{-\frac{k_1}{a_1} L_2}};$$

Расчет экспериментальных данных по уравнению (IV.57) очень сложен. Однако общий анализ этого уравнения позволяет сделать вывод о том, что при некоторых соотношениях параметров на кинетических кривых $x = f(t)$ могут появиться максимумы, аналогичные тем, которые наблюдались при синтезе озона при пониженных давлениях.

Как отмечалось выше, причина появления максимумов на кинетических кривых в этом случае заключается в конкуренции массового и встречного диффузионного потока озона на входе в реактор.

Таким образом, наличие максимумов на кинетических кривых при пониженных давлениях может в общих чертах объясняться диффузией озона навстречу газовому потоку с последующим разложением вне реактора. Теоретические закономерности в общем согласуются с опытными данными, особенно если учесть ряд существенных упрощений, сделанных при рассмотрении этого вопроса. Аналогичные соотношения получаются и при объемном (или гетерогенном) разложении озона вне реактора. В этом случае рассредоточенных отрицательных источников озона решение задачи имеет ряд специфических особенностей.

Отличие от ранее решенной задачи сводится к дифференциальным уравнениям, описывающим диффузию, поток и разложение озона вне реактора. При рассредоточенных источниках вместо уравнений (IV.55) и (IV.56) будем иметь:

$$D' \frac{d^2 x}{d\ell^2} - v' \frac{dx}{d\ell} - k_1 x = 0; \quad (IV.58)$$

$$D'' \frac{d^2 x}{d\ell^2} - v'' \frac{dx}{d\ell} - k_1 x = 0. \quad (IV.59)$$

Считается, что коэффициенты диффузии, линейные скорости потока и условия разложения озона до реактора, в реакторе и после реактора могут различаться. И в этом случае при определенных соотношениях линейных скоростей потока и условий разложения в реакторе и вне реактора могут получиться кинетические кривые с максимумом. Как отмечалось выше, при изучении концентрации озона на некотором расстоянии от реактора (как это делается обычно на практике) максимумы на кинетических кривых могут появиться в результате различной зависимости от скорости потока и давления процессов образования озона в реакторе и разложения его после реактора.

Рассмотрим изменение концентрации озона на некотором расстоянии L от реактора для двух простейших случаев: когда в реакторе осуществляется идеальное вытеснение, а разложение озона вне его происходит либо на сосредоточенных, либо на распределенных источниках. При этом главное внимание уделим возможности и условиям появления максимумов на кинетических кривых. При сосредоточенных отрицательных источниках вне реактора и при отсутствии диффузии ($D \rightarrow 0$) разложение вне реактора не играет роли. При $U \rightarrow 0$ концентрация озона стремится к независимому от коэффициента диффузии (а, следовательно и давления) пределу, что согласуется с опытными данными. В промежуточных случаях концентрация озона проходит через максимум, который тем более резко выражен, чем меньше давление. Аналитическое выражение условия максимума слишком сложно.

При объемном разложении озона при некоторых значениях скорости потока на кинетических кривых могут появиться максимумы. Определение условий появления максимумов сводится к решению кубического уравнения и поэтому не выражается в простой форме. Однако уже сравнение предельных случаев показывает, что условия появления максимумов не согласуются с наблюдаемыми на опыте.

Сравнение случаев $D \rightarrow 0$ и $D \rightarrow \infty$ говорит о том, что максимумы на кинетических кривых могут появиться лишь при малых коэффициентах диффузии, т.е. при повышенных давлениях. Причем увеличение давления должно сопровождаться уменьшением концентрации озона. На опыте наблюдается обратная зависимость.

Эту зависимость можно получить, если предположить, что вне реактора происходит гетерогенное разложение озона на стенках сосуда. В этом случае приближенно можно принять, что константа

разложения озона вне реактора пропорциональна коэффициенту диффузии $k_1 \rightarrow k_2 D$, где k_2 — константа пропорциональности.

Таким образом, причинами появления максимумов на кинетических кривых синтеза озона при пониженных давлениях может стать конкуренция массового и диффузионного потока на входе в реактор или разложение озона после реактора, если оно происходит в некоторых частях установки, либо на поверхности стекла.

Полученные результаты имеют также общее значение для кинетики реакций в потоке, так как показывают, что в некоторых случаях даже для простых реакций могут наблюдаться кинетические кривые с максимумами. Неучет этого факта может привести к ложным выводам о механизме реакции, например к предположению о наличии последовательных реакций.

Здесь не проводилось точного расчета экспериментальных кривых, так как полученные уравнения довольно сложны, и кроме того, содержат некоторые параметры, которые зависят от давления, например от константы образования и разложения озона. Эти зависимости имеют существенное значение для изучения механизма образования озона в разряде.

8. Синтез озона из смесей газов

Синтез озона из смесей кислорода с аргонном

Изучение синтеза озона из смесей кислорода с другими газами имеет большое значение для выяснения кинетики и механизма образования озона, а также для выявления методов повышения эффективности синтеза.

Из добавляемых газов, в первую очередь, следовало остановиться на инертных газах, так как в этом случае не образуются какие-либо побочные продукты и химические процессы в разряде наиболее просты.

С другой стороны, известно, что добавки инертных газов играют активную роль в процессах прохождения электрического тока через газы, как правило, снижая потенциалы возникновения разряда [35].

Таким образом, добавки к кислороду инертных газов позволяют изменить электрические свойства смесей газов без существенного изменения их химических свойств. В работе [36] было проведено изучение кинетики синтеза озона из смесей кислорода с ар-

гоном в широком интервале изменения состава смесей.

Установка, на которой производились опыты, описана выше. Для синтеза озона использовался озонатор с разрядным промежутком 2,3 мм и длиной разрядной зоны 250 мм. Озонатор питался переменным током частотой 1250 Гц. Напряжение поддерживалось постоянным и было равно 8 кВ. Воду, охлаждающую электроды, термостатировали при 23 °С. Скорость потока газа через озонатор варьировали в пределах 10–200 л/ч. Давление смеси газов в реакторе – 780 мм рт.ст.

Смеси газов готовили в газовых баллонах из технического кислорода и аргона. Выдержанную после приготовления в течение 4–5 суток смесь анализировали на содержание кислорода в аппарате ВТИ. Были использованы смеси, содержащие 4; 9,5; 19; 30; 37; 48; 62; 70; 80 и 90 об.% аргона.

На рис. IV.10. показана зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси. Как видно из графика, равновесная концентрация линейно растет с увеличением содержания кислорода. Этот факт указывает на то, что обычная термодинамическая константа равновесия, соответствующая стехиометрии реакции образования озона из кислорода, в этом случае не остается постоянной, а зависит от состава смеси, что подтверждает нетермический характер активации химических реакций в электрических разрядах.

Линейной зависимости равновесной концентрации озона от состава смеси отвечают кинетические уравнения с равными порядками реакций образования и разложения озона. Выше было рассмотрено кинетическое уравнение синтеза озона, которое могло соответствовать либо нулевому порядку образования и первому порядку реакции разложения, либо первому порядку обеих реакций. Зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси позволяет сделать выбор между ними и отдать предпочтение послед-

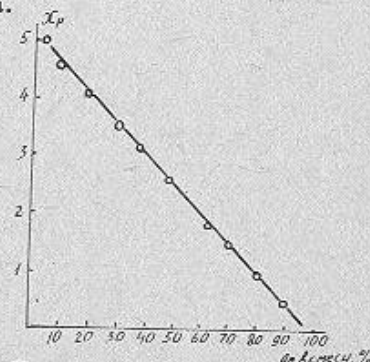


Рис. IV.10. Зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси кислород-аргон

нему случаю.

В этом случае для зависимости равновесной концентрации озона от состава смеси получим:

$$X_p = \frac{a k_0}{k_0 + k_1} \quad (IV.60)$$

где a – исходная концентрация кислорода в смеси. Из наклона прямой рис. IV.10. можно определить отношение $\frac{k_0}{k_0 + k_1}$. Оно оказалось равным 0,0506.

Это же соотношение можно получить из расчета кинетических констант по экспериментальным данным для каждого состава смеси. Константы рассчитывались из системы уравнений

$$k_0 + k_1 = \frac{V}{\rho} \ln \frac{X_p}{X_p - X} \quad (IV.61)$$

$$k_0 = \frac{a X_p}{k_0 + k_1} \quad (IV.62)$$

В табл. IV.3 приведены средние значения констант образования и разложения озона для тех составов смеси, для которых величина концентрации озона и ее изменение при различных скоростях потока смеси позволяют провести расчеты констант.

Таблица IV.3.
Зависимость констант образования и разложения озона от состава смеси

a %	k_1 $\frac{1}{\text{см}^2}$	k_0 $\frac{1}{\text{см}^2}$	$\frac{k_0}{k_0 + k_1}$	k_1'	k_0'
96	1,16	0,064	0,052	1,11	0,056
90,5	1,09	0,059	0,051	0,98	0,053
81	1,32	0,075	0,054	1,07	0,061
70	1,83	0,096	0,050	1,28	0,067
60	1,88	0,096	0,048	1,26	0,064
52	1,87	0,093	0,050	0,97	0,052

Как константа образования, так и константа разложения озона увеличивается с ростом содержания аргона в смеси. Однако отношение $\frac{k_0}{k_0 + k_1}$, значение которого для различных составов смеси также приведены в таблице, остается примерно постоянным, а его средняя величина равна найденной по наклону прямой на рис. IV.10.

Следует отметить, что совпадение этих величин должно было бы получиться при любом значении константы разложения, поэтому ему нельзя придавать особого значения. Тем не менее постоянство отношения $\frac{k_0}{k_0 + k_1}$ для различных смесей говорит в пользу принятого кинетического уравнения синтеза озона.

Как отмечалось выше, с ростом содержания аргона в смеси наблюдается увеличение значений кинетических констант. Это подтверждается также видом кинетических кривых, причем увеличение может быть распространено и на смеси с большим содержанием аргона, когда непосредственный расчет констант из-за малого изменения концентрации озона, лежащего в пределах ошибок опытов, невозможен.

Действительно, кинетические кривые с ростом содержания аргона претерпевают закономерное изменение. Чем больше аргона в смеси, тем при меньших величинах P/v концентрация озона достигает равновесного значения. Так, при 4% аргона в смеси равновесие достигается при $\frac{P}{v} = 5$, тогда как при содержании аргона 70, 80 и 90 % оно имеет место уже при минимальном (предельно возможном на данной установке) значений $\frac{P}{v} = 1$.

Увеличение скорости достижения равновесия могут явиться лишь следствием пропорционального роста кинетических констант. Рост кинетических констант обратной реакции при добавлении инертного компонента и постоянном давлении трудно объяснить с точки зрения обычных кинетических закономерностей. Он мог бы наблюдаться только в случае, когда примесь играет роль катализатора. При реакциях в электрических разрядах подобная роль аргона, вообще говоря, возможна. Однако более вероятной причиной роста кинетических констант при увеличении содержания аргона в смеси, как нам кажется, является неравномерное распределение энергии электрического разряда между компонентами смеси. Молекулы кислорода обладают несравнимо большей способностью восприятия энергии электронов при неупругих столкновениях и имеют большее эффективное сечение по отношению к этим столкновениям, чем атомы аргона. Поэтому естественно предположить,

что доля энергии разряда, приходящаяся на молекулы кислорода, несравнимо больше их содержания в смеси. Об этом говорит также сравнение активной мощности разряда в аргоне и в кислороде при постоянном напряжении. Активная мощность разряда в кислороде в три раза больше мощности разряда в аргоне. Более того, при сравнительно большом содержании кислорода активная мощность не зависит от содержания кислорода (в наших опытах она была около 150 Вт), в то время как вольт-амперная мощность увеличивалась (примерно в 1,5 раза) с ростом содержания аргона. К сожалению из-за недостатка данных трудно выяснить истинную причину картины распределения энергии разряда между компонентами смеси.

Однако в самом грубом приближении можно предположить, что подавляющая часть активной мощности разряда приходится на долю неупругих столкновений электронов с молекулами кислорода, и, таким образом, энергия разряда почти полностью воспринимается кислородом. В таком случае в расчет кинетических констант следует ввести поправку на содержание кислорода в смеси, и уравнение (IV.61) примет вид:

$$k_0' + k_1' = \frac{v_0}{P} \ln \frac{x_p}{x_p - x}, \quad (IV.63)$$

где k_0' , k_1' — константы синтеза озона при условии, что вся энергия разряда воспринимается кислородом.

В последних столбцах табл. IV.3. приводятся значения констант, рассчитанные подобным образом. Величины констант уже не изменяются закономерно с изменением состава смеси. Равновесная концентрация озона не зависит от мощности разряда, поэтому отношение констант остается постоянным и сделанные выше выводы сохраняют свою силу.

Полученные результаты показывают, что аргон не играет активной роли в реакциях образования и разложения озона. Подтверждение этого вывода можно найти, если рассматривать не концентрацию озона, а степени превращения кислорода в озон, связанные друг с другом простым соотношением:

$$y = x \frac{100}{\alpha}. \quad (IV.64)$$

На рис. IV.11 приведена обобщенная для всех составов смеси кинетическая кривая зависимости y от P/v , причем при расчете принималось сделанное выше предположение о распределении

энергии разряда между компонентами смеси.

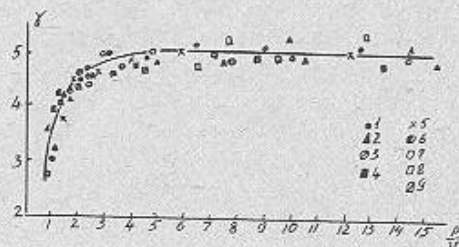


Рис. IV.11. Обобщенная кинетическая кривая синтеза озона из смесей кислорода с аргоном: 1 - 4; 2 - 9,5; 3 - 19; 4 - 37; 5 - 48; 6 - 62; 7 - 70; 8 - 90; 9 - 30% аргона

Точки, соответствующие степеням превращения кислорода в озон при различных составах смеси, достаточно хорошо ложатся на одну кинетическую кривую, при этом следует учесть, что при пересчете концентраций озона в степени превращения кислорода экспериментальная ошибка определения концентрации (которая составляла около 0,1 абс.%) для смесей с малым содержанием кислорода возрастает в несколько раз (для смеси, содержащей 10% кислорода, в 10 раз).

Таким образом, при синтезе озона в разряде из смесей кислорода с аргоном последний не играет роли в процессах образования и разложения озона.

Синтез озона из смесей кислорода с азотом

Другая картина наблюдается при синтезе озона из смесей кислорода с азотом.

Добавки азота при синтезе озона могут играть двойную роль. С одной стороны, в литературе [8 гл.III; 37, 38, 39] имеются указания на то, что в статических и циркулярных установках они повышают выход озона. В американском патенте [38] указывается, что увеличение содержания азота в смеси с 4,6 до 1-6 % приводит к увеличению энергетического выхода озона с 80 до 120 г/кВ.ч. С другой стороны, отмечается [40, 41, 42], что образующиеся

при наличии азота в смеси окислы азота резко снижают концентрацию и выход озона. При добавке к кислороду 2% окислов азота образование озона вообще прекращается [41, 42].

Однако условия проведения опытов в большинстве из упомянутых работ коренным образом отличаются от обычно применяющихся методов синтеза озона в проточных системах. Изучение синтеза озона из смесей кислорода с азотом в проточных установках имеет непосредственное значение, так как озон часто получают из воздуха.

Было проведено изучение синтеза озона в потоке из смесей кислорода с азотом [43]. Опыты проводились со смесями, содержащими 5%; 11; 15,5; 26; 38; 45; 55,5; 68; 73; 75,5 и 81% об. азота. Для сравнения синтез озона провели из технического кислорода. Установки и методика проведения опытов описаны во II гл. Озонатор имел разрядный промежуток 2,3 мм. Напряжение на нем поддерживалось постоянным и равным 8 кВ. Частота тока составляла 1250 Гц. Опыты проводились при температуре охлаждающей электроды воды 23 °C и давлении газа в озонаторе 780 мм рт.ст. Скорость потока газа в различных опытах изменялась в пределах от 5 до 200 л/ч и автоматически поддерживалась постоянной в каждом отдельном опыте.

Зависимость концентрации озона от состава смеси сложнее, чем в случае смесей кислород-аргон. Это, например, видно из сопоставления равновесных концентраций озона (рис.IV.12). Добавки азота до 15,5% приводят к увеличению концентрации озона. Если содержание азота увеличивать дальше, сначала наблюдается медленное, а затем, по достижении 83% содержания азота, быстрое падение концентрации озона. Отметим, что содержание окислов азота в газе после электролиза невелико. Так, после озонирования смеси, содержащей 81% азота, найдено 0,05% пятиоксида азота. С уменьшением содержания азота в исходной смеси концентрация окислов азота падает.

Наличие максимума концентрации озона в зависимости от содержания азота в исходной смеси свидетельствует об активизирующем влиянии азота на процессы образования озона.

Из графика видно, что уже небольшие добавки азота заметно повышают степень превращения кислорода в озон. Добавки 15,5% азота увеличивают равновесную степень превращения в 1,5 раза. Степень превращения максимальна для смеси, содержащей 68% азота.

На возможном объяснении активирующего действия азота мы остановимся ниже при рассмотрении механизма образования озона. Здесь же отметим только два важных практических следствия из полученных результатов. На практике синтез озона проводят либо из кислорода, либо из воздуха. При синтезе озона из кислорода эффективность синтеза можно повысить, добавляя к кислороду азот или воздух до концентрации азота 10–15%. При синтезе озона из воздуха целесообразно добавлять к воздуху 10–20% кислорода. Подобная добавка кислорода приведет к непропорциональному, но существенно большему

увеличению концентрации озона, а, следовательно, и эффективности синтеза. Целесообразность добавок кислорода связана с резким падением концентрации озона при подходе к смесям азот-кислород, близким к составу воздуха. Добавка кислорода позволяет выйти из участка резкого падения концентрации озона и работать на участке, где она примерно пропорциональна содержанию кислорода (рис. IV.12).

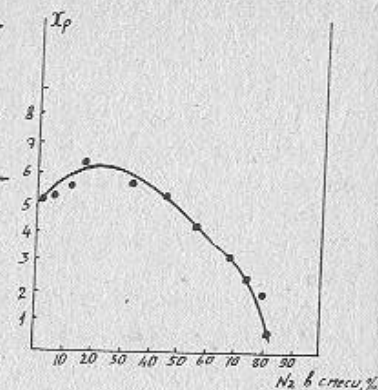


Рис. IV.12. Зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси кислород-азот

Образование озона из воздуха

Изучение синтеза озона из кислородо-азотных смесей показало, что при содержании азота около 80% наступает резкий спад в образовании озона, но этот состав оказывается примерно равным составу воздуха (21% O₂). Получение же озона из воздуха было и остается до настоящего времени одной из важнейших задач, так как воздух явился первым исходным сырьем для получения озона.

Синтез озона из воздуха описан впервые в работах [44–49]. Однако в этих работах был использован разряд или действительно тихий [44, 45] из острия на пластинку, либо коронный [50, 51] разряд вокруг тонкой металлической нити, натянутой в центре стеклянного цилиндра. Естественно кинетика в этих видах разряда не могла совпадать с кинетикой образования озона в озонаторе.

В высокочастотном разряде [48] в озонаторе, питающемся током от индукционной катушки, были получены данные, примерно описывающиеся обычными кинетическими уравнениями. Кинетические кривые по образованию озона из воздуха были сняты В.Г.Фастовским и А.Е.Ровинским [52], которые в закрытой системе при напряжениях 10 и 12,5 кВ получили увеличение концентрации озона при росте временной экспозиции. При постоянной скорости потока кислорода концентрация озона увеличивалась с ростом напряжения на озонаторе. Подобные же результаты были показаны в работе [53]. Исследование синтеза озона из воздуха с одновременным анализом окислов азота, проведенные без потока веществ в замкнутой системе, показали, что сначала происходит образование озона, а затем его разрушение по мере накопления окислов азота [47, 54].

Наиболее полные данные по синтезу озона из воздуха и по образованию окислов азота были получены в работах [55, 56, 57]. Опыты проводились на обычной озонаторной установке. Разрядный промежуток озонатора составлял 1 мм, давление было 780 мм рт. ст., частота питающего тока равнялась 1500 Гц. Предварительно проведенные опыты при температуре охлаждающей жидкости 25 °С показали, что концентрация озона от опыта к опыту падает, так как одновременно с образованием озона происходит накопление пятиоксида азота (температура возгонки N₂O₅ равна 32,3 °С), которая подавляет реакцию образования озона. Поэтому последующие опыты проводились при температуре охлаждения озонатора 35 °С и одновременном нагревании установки между озонатором и местом анализа смеси газов.

Получившиеся при этом результаты приведены на рис. IV.13а и IV.13б. На рисунке приведена зависимость концентрации озона от фактора P/v причем, на рис. IV.13а кривые сняты при постоянной скорости потока воздуха, а на рис. IV.13б – при постоянной мощности разряда.

Кривые имеют необычный вид, концентрация озона проходит через максимум, а затем падает до нуля. Причем максимальная концентрация озона и значение фактора удельной энергии, при котором происходит падение концентрации озона до нуля, оказываются тем ниже, чем больше скорость потока воздуха и соответственно меньше мощность разряда. При этом как только прекращается образование озона и концентрация озона падает до нуля,

сразу же появляются низшие окислы азота.

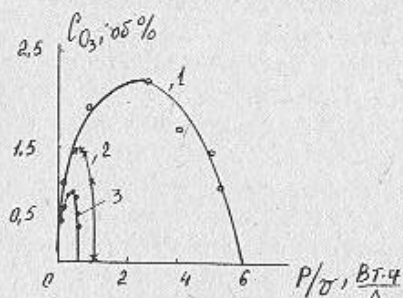


Рис. IV.13а. Зависимость концентрации озона от удельной энергии при: а) постоянной скорости воздуха: 1-5; 2-50; 3-100 л/ч

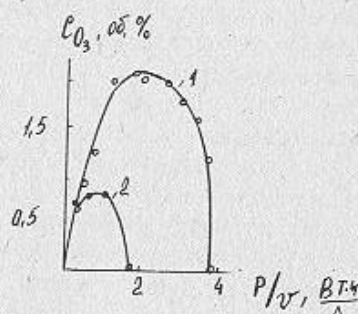


Рис. IV.13б. Зависимость концентрации озона от удельной энергии при: б) постоянной мощности разряда: 1-15; 2-34 Вт

На рис. IV.14 приведены кинетические кривые образования окислов азота. Все они путем специального добавления озона переводились в пятиокись азота на которую и проводился анализ, поэтому все концентрации окислов азота на рис. IV.14 приведены в виде пятиокиси азота. Прямая, проходящая через начало координат на рис. IV.14., относится непосредственно к пятиокиси азота, образовавшейся в озонаторе, а продолжение кривой - к низшим окислам азота. Образование пятиокиси азота происходит до тех пор, пока в озонаторе есть озон, после этого разлагается пятиокись азота до низших окислов азота, концентрация которых стремится к предельному стационарному значению. После этого оба процесса прекращаются, как это и следует из работы [42]. Поэтому при синтезе озона из воздуха, особенно

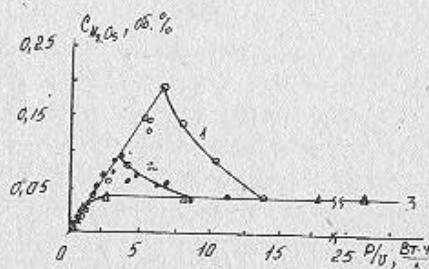


Рис. IV.14. Кинетические кривые синтеза окислов азота в озонаторе с шириной разрядного промежутка 1 мм: 1-20; 2-40; 3-58 Вт

при температурах ниже 20-30°C, наблюдаются постоянное образование пятиокиси азота, оседающей на электродах озонатора, и снижается концентрация озона вплоть до полного прекращения его образования. Установки по синтезу озона из воздуха приходится периодически очищать от пятиокиси азота. Все это свидетельствует о том, что наиболее выгодным является использование для синтеза озона воздуха, обогащенного кислородом до 40-45%, что значительно ускоряет синтез озона.

Синтез озона из смесей кислорода с углекислым газом. Углекислый газ всегда содержится в воздухе или техническом кислороде, поэтому изучение влияния добавок углекислого газа на синтез озона имеет непосредственный практический интерес. В литературе есть данные [39, 58] о благоприятном действии на этот процесс углекислого газа. Однако в этих работах использовались смеси с небольшим содержанием углекислого газа, причем, опыты проводились при одной скорости потока газа. При повышенных концентрациях углекислого газа возможно образование в разряде окиси углерода, что необходимо учитывать во многих случаях использования озона. Был изучен синтез озона из смесей кислорода с углекислым газом. Озонатор и методика проведения опытов описаны в предыдущем разделе.

Увеличение содержания углекислого газа приводит к закономерному уменьшению концентрации озона при всех значениях P/V . Это можно видеть также из рис. IV.15., на котором приведена зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси. Концентрация озона не имеет максимума, однако ее падение происходит не пропорционально уменьшению содержания кислорода. Начиная со смесей с весьма малым содержанием углекислого газа наблюдается интенсивное образование окиси углерода.

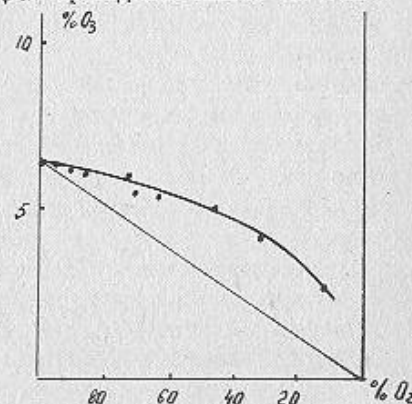


Рис. IV.15. Зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси кислород-углекислый газ

9. Влияние на синтез озона влажности исходного газа

Влажность исходного кислорода оказывает значительное влияние на концентрацию и выход озона. Этот вопрос имеет непосредственное практическое значение, так как затраты на осушку исходного газа составляют значительную долю общей стоимости синтеза озона.

Е. Варбург и Л. Лейтхаузер [59] изучили влияние влажности кислорода и воздуха на образование озона. Они нашли эмпирическую формулу, что энергетический выход озона падает с повышением влажности

$$A = A_0 e^{-m\sqrt{p}}, \quad (\text{IV.65})$$

где A_0 — энергетический выход для сухого кислорода;
 p — давление водяного пара, мм рт.ст.; m — константа.

Как указывают авторы, эта формула не пригодна для давлений водяного пара, близких к нулю. Следует отметить, что авторы проводили опыты при трудно соизмеримых условиях (одновременно изменялись: давление, температура и скорость потока газа.). А. Эвель [60] нашел, что при синтезе озона в ультрафиолетовом излучении влажность не влияет на образование озона, но ускоряет его разложение.

Наиболее полные данные по влиянию влажности на синтез озона содержатся в работе С. Торпа и В. Армстронга [61]. По их мнению, при малых абсолютных влажностях влажность не влияет на концентрацию озона и лишь с некоторого ее значения (0,001 г воды на 1 г воздуха) начинается быстрое уменьшение концентрации озона.

В одной из работ [62] было исследовано влияние влажности на синтез озона в широком интервале изменения влажности при различных скоростях потока кислорода. Конструкция установки и озонатора, а также методика проведения опытов аналогичны описанным выше. К установке было добавлено устройство для увлажнения кислорода и определения влажности. Увлажнение кислорода производилось путем пропускания части кислорода через барьер с водой, помещенный в ультратермостат. Величина влажности определялась путем установления температуры точки росы кислорода перед реактором. С этой целью перед реактором был установлен шарообразный

сосуд с металлическим зеркалом внутри, укрепленным на штифте, нижний конец которого опускался на различную глубину в дьюровский сосуд со смесью ацетона с сухим льдом. Температура зеркала измерялась термопарой. Регулировка температуры производилась изменением погружения штифта в охлаждающую смесь. Опыты проводились при давлении кислорода 770 мм рт.ст., температуре охлаждающей электроды воды 12 °С, постоянной силе тока 20 мА и частоте тока 500 Гц. Были проведены серии опытов при температурах точки росы кислорода -60; -39; -17,6; -7,8; 0; 8,5 °С. В каждой серии опытов скорость потока кислорода через реактор варьировалась в пределах от 10 до 150 л/ч.

Результаты опытов в виде кинетических кривых зависимости концентрации озона от величины фактора P/v для различных температур точки росы кислорода приведены на рис. IV.16.

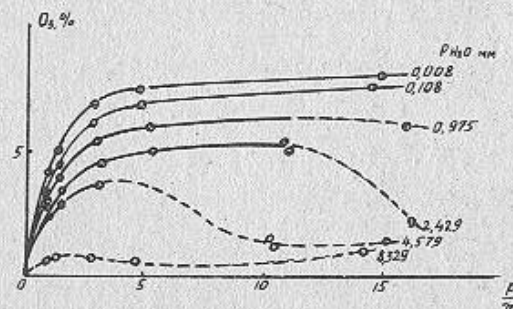


Рис. IV.16. Кинетические кривые синтеза озона при различной влажности исходного кислорода

Как видно из графика, увеличение влажности ведет к уменьшению концентрации озона. При больших влажностях может наступить резкое падение концентрации озона, причем, это падение наступает при тем меньшей влажности, чем меньше скорость потока кислорода. На рис. IV.17. изображены кривые зависимости концентрации озона от температуры точки росы для некоторых значений P/v . При низких температурах точки росы влажность почти не влияет на концентрацию озона. При повышении температуры точки росы начинается все более быстрое падение концентрации озона с ростом влажности.

Еще при большем увеличении влажности, как уже отмечалось выше, происходит резкий спад концентрации озона. Этот спад связан с изменением формы разряда. Визуальные наблюдения говорят о том, что во влажном кислороде разряд в озонаторе принимает форму отдельных мощных искр. В этом случае кислород может проходить через озонатор, почти не подвергаясь воздействию разряда, что и приводит лишь к незна-

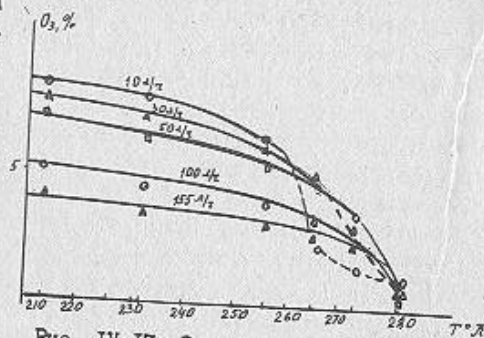


Рис. IV.17. Зависимость концентрации озона от температуры точки росы исходного кислорода

чительному образованию озона. Из этого факта следует непосредственный практический вывод, что для большого выхода озона необходима тщательная осушка исходного кислорода. Отравление процесса образования озона парами воды можно характеризовать уменьшением концентраций озона при переходе от сухого к влажному кислороду: $\Delta X = X_{сух} - X_{вл}$.

Величина разности при большой влажности достигает предельного значения, т.е. процесс отравления происходит с насыщением. Предельное значение ΔX отражает отравляемый влагой процесс образования озона. Долю этого процесса образования озона можно вычислить по формуле

$$\delta = \frac{X_{сух} - X_{вл}}{X_{сух}} \quad (IV.66)$$

Значения δ , вычисленные для различных P/v и P_{H_2O} , приведены в табл. IV.4. Из таблицы видно, что при одной и той же влажности значение δ не зависит от P/v . Этот интересный факт говорит о том, что влажность влияет только на процесс образования озона и существенно не сказывается на процессах его разложения.

Действительно, из формулы (IV.66) следует, что постоянство δ в равной степени обозначает постоянство отношения $X_{вл}/X_{сух}$.

Независимость этого отношения концентраций озона от влажности, по какому из приведенных выше уравнений (IV.7) или (IV.10) ни рассчитывать эти концентрации, может получиться только при независимости от влажности константы разложения озона. Непосредственный расчет кинетических констант подтверждает этот вывод.

Таблица IV.4.
Зависимость степени отравления синтеза озона от удельной энергии при различных влажностях

P/v	0,108	0,975	2,429	4,579
0,25	0,111	0,235	0,372	0,483
0,50	0,112	0,232	0,376	0,472
0,75	0,109	0,228	0,356	0,455
1,00	0,106	0,235	0,352	0,447
1,25	0,108	0,230	0,351	0,432
	0,109	0,232	0,361	0,458

Степень отравления синтеза озона растет с увеличением влажности, достигая при больших ее значениях постоянной величины δ_{\max} . Максимальная степень отравления равна примерно 65%.

Для зависимости степени отравления от влажности можно использовать эмпирическую формулу:

$$\delta = \delta_{\max} (1 - e^{-k\rho^\alpha}), \quad (IV.67)$$

где $k = 0,132$ и $\alpha = 0,06$ — константы, ρ — давление водяного пара, мм рт.ст. Соотношение (IV.67) можно использовать только при сравнительно больших влажностях, так как при влажностях, близких к нулю, оно теряет смысл ($\delta \neq 0$ при $\rho = 0$). Это, вероятно, связано с тем, что при вычислении δ по уравнению (IV.66) использовались не значения $X_{сух}$, относящиеся к абсолютно сухому газу, а значения, полученные для влажности 0,008 мм рт.ст.

Таким образом, для эффективной работы озонаторов требуется тщательная осушка исходного газа. Синтез озона из газа с относительной влажностью более 50-60% совершенно нерентабелен.

10. Кинетика разложения и равновесие образования озона в озонаторах

Рассматривая кинетику синтеза озона, мы считали, что реакция образования озона является обратимой, и поэтому при малых скоростях потока газа (в пределе при скорости потока равной нулю) концентрация озона становится равновесной.

Для подтверждения этих предположений, а также для проверки принятого первого порядка реакции разложения озона могло бы иметь большое значение изучение обратного процесса, т.е. изучение кинетики разложения озона в разряде. Кроме того, эта работа позволила бы проверить характер устанавливающегося при разряде озонатора равновесия между кислородом и озоном, и в частности, достижимость состояния равновесия с двух сторон — со стороны пониженных и со стороны повышенных концентраций по сравнению с равновесной концентрацией озона.

Впервые Г.П.Житнева [63] провела изучение кинетики разложения озона при разряде в озонаторах. С этой целью была сконструирована специальная установка, включающая два озонатора различной мощности. Первый озонатор повышенной мощности охлаждался водопроводной водой с температурой 10–15 °С, что позволяло получать в нем даже при сравнительно больших скоростях потока газа значительные концентрации озона.

Второй озонатор меньшей мощности, охлаждался водой из термостата с температурой 25 или 80 °С. Это позволяло равновесную концентрацию озона в нем снизить до концентрации, меньшей, чем в первом аппарате.

Были проведены две серии опытов. В первой серии при неизменной скорости потока кислорода через второй озонатор изменялась его мощность. Во второй серии мощность озонатора поддерживалась постоянной, а изменялась скорость потока кислорода.

Результаты первой серии опытов в виде кинетических кривых зависимости концентрации озона от величины фактора P/v при скоростях потока кислорода в 10, 30 и 100 л/ч и при различных исходных концентрациях озона приведены на рис. IV.18. Кинетические кривые показывают, что как при образовании, так и при разложении озона, во втором озонаторе независимо от исходной концентрации озона достигается одна и та же равновесная концентрация. Однако сама эта равновесная концентрация не остается постоянной при дальнейшем изменении P/v : с увеличением P/v , т.е.

с ростом мощности озонатора, она уменьшается. Это уменьшение, как было показано выше, связано с увеличением температуры газа в реакционной зоне озонатора.

Результаты второй серии опытов, проведенной при постоянной мощности второго озонатора и при температуре охлаждающей его электроды воды 80 °С, показали, что здесь также достигается одинаковая равновесная концентрация озона при его образовании и разложении. Однако, как можно было ожидать, равновесная концентрация уже не зависит от дальнейшего изменения P/v ; величина равновесной концентрации, равная 3%, определяется сравнительно высокой температурой электродов озонатора. Кинетику образования и разложения озона можно приближенно описать уравнением, соответствующим первым порядкам реакции образования и разложения. Однако при интегрировании этого уравнения, в отличие от выше рассмотренного случая, необходимо принять начальные условия $X=X_0$ при $t=0$. Где X_0 — концентрация озона в исходной смеси газов. В этом случае для суммы констант образования и разложения озона получим:

$$k_0 + k_1 = \frac{v}{P} \ln \frac{X_0 - X_\infty}{X_0 - X} \quad (IV.68)$$

Расчет кинетических констант показывает, что они несколько отличаются для случаев образования и разложения озона. Однако это различие в основном можно объяснить ошибками опыта.

Применимость одного и того же кинетического уравнения для описания образования и разложения озона в озонаторе не только доказывает правильность принятого порядка реакций, но и указывает на неизменность механизма происходящих при этом основных процессов. Таким образом, устанавливающиеся в озонаторе равнове-

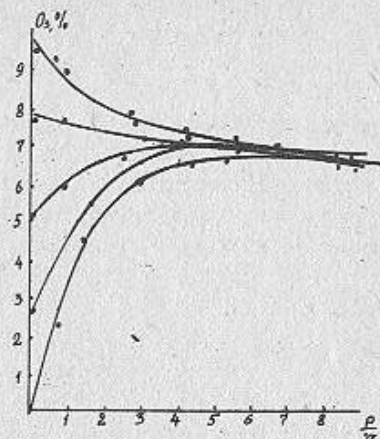


Рис. IV.18. Кинетические кривые образования и разложения озона при различных концентрациях озона в исходной смеси

сия между кислородом и озоном достигается с двух сторон - со стороны чистого кислорода и со стороны повышенных концентраций озона - по неизменному механизму. Все это говорит об истинном характере равновесия кислород - озон при разряде в озонаторах. Однако достигаемые при этом равновесные концентрации озона явно превосходят характерные для данной температуры концентрации термического равновесия, что говорит о нетермическом характере происходящих в разряде химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев С.С., Кобозев Н.И., Еремин Е.Н. // Журн. физ. хим. 1936. Т. 10. С. 619.
2. Веккер Н. // Wiss. Verof. Siemens Konzern. 1923-1924. Bd. 3. S. 242.
3. Семиозин И.А., Кобозев Н.И., Пицхелаяури Е.Н. // Сб. кинетика и катализ. М., 1960.
4. Лебедев В.П., Филиппов Ю.В., Кобозев Н.И. // Журн. физ. хим. 1950. Т. 34. С. 845.
5. Филиппов Ю.В., Лебедев В.П., Заламан В.В. и др. // Журн. физ. хим. 1950. Т. 24. С. 1009.
6. Пшежецкий С.Я., Рубенштейн Р.Н. // Журн. физ. хим. 1946. Т. 20. С. 1421.
7. Плановский А.Н. // Хим. пром. 1944, № 5. С. 5; № 6. С. 5.
8. Еремин Е.Н. // Журн. физ. хим. 1958. Т. 32. С. 2443.
9. Филиппов Ю.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1959, № 4, С. 153.
10. Орочко Д.И. // Тр. ВНИИ. 1950. Т. 2. С. 213.
11. Розенталь А.Д. Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 1955.
12. Филиппов Ю.В. // Сб. кинетика и катализ. М., 1960. С. 13.
13. Forester T., Geib K.N. // Ann. Phys. 1934. Bd. 20. S. 250.
14. Лавровский К.П., Розенталь А.Д. // Хим. и техн. топл. 1956, № 2. С. 27.
15. Griner E., Suzz B. // Revl. Chim. Acta. 1930. Т. 13. P. 678.
16. Bado L. // Ann. d. Chemie u. Phys. 1893. Suppelementband II.
17. Hauptfeuelle P., Chapins I. // C. R. 1880. Bd. 81. S. 230.
18. Beill A. // Monathes. f. Chemie. 1893. Bd. 14. S. 71.
19. Ladenburg A. // Ber. 1901. Bd. 34. S. 3849.
20. Kassener G. // Diss. Berlin, 1936.
21. Thorp C., Armstrong W. // The Frontiers. 1946. Vol. 9. P. 3.
22. Devins J. // J. Elektrochem. Soc. 1956. Vol. 103. P. 400.
23. Warburg E., Leithauser L. // Ann. Phys. 1906. Bd. 20. S. 751.

24. Филиппов Д.В., Кобозев Н.И. // Журн. физ. хим. 1961. Т. 35. С. 2078.
25. Пшежецкий С.Я., Морозов Н.М., Каменецкая С.А. и др. // Журн. физ. хим. 1959. Т. 33. С. 2306.
26. Brenner W. // Dis. Berlin, 1931.
27. Шорин С.Н. Теплопередача. М.; Л., 1952. С. 179.
28. Warburg E., Leithauser L. // Ann. Phys. 1909. Bd. 28. S. 36, 313.
29. Hartman F.E. // Trans. Amer. Electroch. Soc. 1923. Vol. 44. P. 235.
30. Rindtorf E. Pat. 1036224 (Bundesrepublik Deutschland) 1959.
31. Wartenberg H.V., Troppenhauer M. // Ztschr. Elektroch. 1925. Bd. 31. S. 633.
32. Житнев Ю.Н., Филиппов Д.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1963, № 4. С. 35.
33. Самойлович В.Г., Вендилло В.П., Филиппов Д.В. // Журн. физ. хим. 1962. Т. 36. С. 989.
34. Кириллов Н.И. // Журн. прикл. хим. 1940. Т. 17. С. 975. 1945. Т. 18. С. 381.
35. Балог И.И. // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. С. 481.
36. Филиппов Д.В., Вендилло В.П. // Журн. физ. хим. 1961. Т. 34. С. 624.
37. Warburg E., Rump W. // Ztschr. fur Phys. Chem. 1925. Bd. 32. S. 145.
38. Cromwell W. Pat. 2850446 (U.S.), 1958.
39. Cromwell W., Menley T.C. Ozone chemistry and Technology. Advances Chem. Ser. 21. 1959. S. 334.
40. Erlich W., Russ M. // Monatsh. Chem. 1911. Bd. 32. P. 917.
41. Juillard A. // Bull. Acad. Roy. Belg. Class. Sci. 1927. Vol. 12. P. 914.
42. Кобозев Н.И., Темкин М.И., Фрайберг С.В. // Журн. общ. хим. 1933. Т. 3. С. 534.
43. Филиппов Д.В., Вендилло В.П. // Журн. физ. хим. 1962. Т. 36. С. 1987.
44. Warburg E. // Ann. Phys. 1905. Vol. IX (4). S. 1.
45. Warburg E., Leithauser L. // Ann. Phys. 1906. Bd. 20. S. 734, 751.
46. Warburg E., Leithauser L. // Ann. Phys. 1907. Bd. 23. S. 209.

47. Pinkus A., Juillard A. // J. Chem. Phys. 1927. Vol. 24. P. 370.
48. Fisher H. // Ztschr. Phys. Chem. 1923. Bd. 104. S. 74.
49. Mosbach K.B., George R.H. // Bull. Purque Univ. 1922. Bd. 6. S. 1.
50. Kulcsar G.J., Vodnar J., Szocs H. // Studii Cer. Chim. 1963. Bd. 24. S. 137.
51. Kulcsar G.J., Vodnar J., Szocs H. // Studia Univ. Bades-Bolyai. Ser. Chem. 1963. Vol. 86. P. 465.
52. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е. // Журн. пр. хим. 1955. Т. 29. С. 1309.
53. Ровинский А.Е., Власова А.А. // Сб. Низкие температуры и редкие газы. М.; Л., 1958. С. 232.
54. Баландин А.А., Эйдус Я.Т., Вологин Н.Г. // Журн. физ. хим. 1935. Т. 6. С. 389.
55. Книпович О.М., Емельянов Ю.М., Филиппов Д.В. // Журн. физ. хим. 1973. Т. 47. С. 2618.
56. Книпович О.М., Емельянов Ю.М., Филиппов Д.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1969, № 2. С. 16.
57. Книпович О.М., Емельянов Ю.М., Филиппов Д.В. // Журн. физ. хим. 1973. Т. 47. С. 2621.
58. Griner E., Bever B. // Helv. Chim. Acta. 1942. T. 25. P. 900.
59. Warburg E., Leithauser L. // Ann. Phys. 1906. Bd. 20. S. 743. 1907. Bd. 23. S. 209.
60. Ewell A. // J. App. Phys. 1942. v. 13. p. 759.
61. Thorp C.E., Armstrong W. // Ind. Eng. Chem. 1946. Vol. 38. P. 1319.
62. Крылов В.В., Арефьева Р.Г., Филиппов Д.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1972. Т. 20, № 3. С. 229.
63. Житнева Г.Н.: Рукопись дип. работы, хранящейся на хим. ф-те МГУ. 1959.

Рассмотренные выше вопросы касались в основном формальной кинетики синтеза озона. Они могли помочь в выяснении основных кинетических закономерностей, относящихся к зависимости концентрации озона от скорости потока газа, а также влияния на синтез озона основных физико-химических факторов. Однако при этом сознательно не затрагивалось обоснование этих закономерностей и их связь с механизмом элементарных химических процессов в разряде. Вопрос о механизме химических реакций в разрядах в настоящее время недостаточно выяснен, нет также общей и общепризнанной теории таких процессов. Разные авторы выдвигали различные теории химического действия электрического разряда. В основном отличие этих теорий сводилось к выбору путей использования электрической энергии разряда для активации химических процессов. Электрический разряд в газах не может происходить без наличия в них электрически заряженных частиц. Практически только эти частицы могут воспринимать энергию электрического поля. Таким образом, вопрос об использовании энергии разряда сводится к вопросу о передаче энергии движения электронов и ионов реагирующим молекулам. Первоначально была высказана теория, которая отводила основную роль химического действия разряда ионам. Согласно этой теории химические реакции могли происходить в основном при рекомбинации простых или сложных ионов. Однако впоследствии эта теория была опровергнута рядом экспериментальных факторов и в настоящее время не находит общего применения. Электроны при столкновении с молекулами могут химически активировать их различными путями. Непосредственный переход кинетической энергии электронов в кинетическую, а также колебательную и вращательную энергию молекул маловероятен из-за различия масс электронов и молекул. Наиболее вероятно с этой точки зрения использование кинетической энергии движения свободного электрона для возбуждения валентного электрона молекулы. Электронно-возбужденная молекула либо сама может быть химически активной, либо может передать свою энергию электронного возбуждения при ударе второго рода на колебательное, а, следовательно, и химически активное возбуждение другой молекулы. Нам кажется, что в настоящее время нет оснований выдвигать общую теорию химической активации при электронном возбуждении молекул.

Для различных химических реакций в зависимости от физико-химических условий возможны различные механизмы этих процессов. Однако можно сказать, что в основе химического действия разряда лежит электронное возбуждение молекул при столкновениях с электронами. Нельзя, конечно, полностью отрицать роль ионов в химическом действии разряда. Роль различных частиц в проведении химических процессов в разряде зависит от условий их осуществления. Например, при малых давлениях, а, следовательно, при сравнительно больших свободных пробегах, роль ионов возрастает. Напротив, при больших давлениях свободные пробеги ионов малы, ионная температура мало отличается от молекулярной, и химически ионы так же активны, как и молекулы.

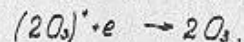
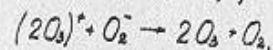
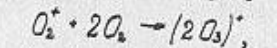
Нельзя также забывать о структуре разряда. Почти во всех известных случаях разряда, особенно при повышенных давлениях и неизотермической плазме, разрядный промежуток можно разбить на две части. В одной из них, соответствующей области катодного падения потенциала тлеющего разряда, происходит интенсивное образование заряженных частиц-электронов и ионов. Вторая часть (положительный столб) является как бы проводником электрического тока с готовыми переносчиками заряда. В этой части процессы ионизации происходят лишь в той мере, которая необходима для восполнения потерь заряженных частиц. Соответственно этому механизм химических процессов в разряде будет зависеть от того, в какой из областей разряда они происходят.

1. Механизм образования и равновесные концентрации озона

Механизм образования озона рассматривался во многих работах, относящихся к синтезу озона в электрических разрядах [1], фотосинтезу [3], образованию в верхних слоях атмосферы [4] и т.д.

Вначале была высказана ионная теория образования озона, согласно которой основную роль в этом процессе играют ионы. Образование озона может произойти либо при рекомбинации ионов с противоположно заряженными ионами (или электронами) [5, 6, 7], либо путем передачи кинетической энергии, накопленной ионами в электрическом поле, молекулам при столкновениях [8].

Первый путь можно проиллюстрировать, например, механизмом образования озона, предложенным А.Брехером и П.Вестгевером [7]:



Как видно, в этом механизме предполагается образование сложных ионов. Однако даже при этом предположении, когда на один ион образуются две молекулы озона, для объяснения получаемого на опыте энергетического выхода озона требуется слишком большая интенсивность процессов ионизации и рекомбинации. Такая интенсивность, особенно процессов рекомбинации, вряд ли возможна при высоких напряжениях электрического поля в озонаторах, которые, как показано выше, достигают пробивных напряжений для воздуха. Кроме того, как показывает расчет, предельный энергетический выход озона при образовании его по этому механизму и при использовании всей энергии разряда на ионизацию составит около 250 г/кв.ч (или около 300 г/кв.ч по В.Н.Кондратьеву [9]), что слишком мало, так как лежит в пределах экспериментально получаемых выходов. Таким образом, приведенный механизм практически не может объяснить большого энергетического выхода.

Чтобы преодолеть это противоречие, была высказана гипотеза [6] об образовании в разряде больших комплексных ионов, состоящих из многих молекул. Но образование их при разряде в озонаторах также маловероятно. Кроме того известно [10], что образование таких ионов происходит лучше во влажном газе, а образование озона влага подавляет.

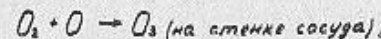
Маловероятен также и второй путь использования энергии ионов, а именно, колебательное возбуждение ими молекул при столкновениях [8]. Так как массы ионов и молекул практически не отличаются, при больших давлениях ионная и молекулярная температуры в разряде будут одинаковы. В этом случае химические реакции в разряде по сути дела будут иметь термический характер, а этому противостоят большие концентрации озона и ионная молекулярная температура газа при разряде в озонаторах.

Основной роли ионов в образовании озона в разряде, независимо от того или иного конкретного механизма, противостоят также и другие опытные факторы. Например, научение синтеза озона

при пропускании через кислород электронных пучков показало, что этот процесс становится интенсивным при энергиях электронов (8-10 эВ), меньше той, которая требуется для ионизации молекулы кислорода. В общем случае ионная теория не согласуется также с сенсibiliзирующим действием некоторых добавок на химические реакции в разрядах [4, 5 гл. IV, II].

Следовательно, основную роль при образовании озона в разряде играют не ионы, а электронно-возбужденные молекулы, получающиеся при столкновении нормальных молекул с электронами. Вопрос о химической активности электронно-возбужденных молекул должен решаться конкретно для данной реакции.

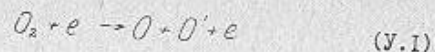
Вначале предполагалось, что химически активны сами электронно-возбужденные молекулы кислорода. Например, Анри [12] считал, что образование озона происходит по следующему механизму:



Вообще химическая активность электронно-возбужденных молекул возможна, так как при соответствующем расположении потенциальных кривых нормальной и возбужденных молекул при электронном возбуждении (согласно принципу Франка-Кондона) может произойти колебательное возбуждение молекул. Однако решать этот вопрос в случае кислорода нет необходимости, так как анализ потенциальных кривых показывает [13], что при электронном возбуждении молекулы кислорода происходит ее диссоциация на атомы. Вопрос же о химической активности атомов кислорода не вызывает сомнения.

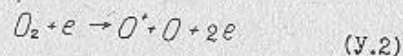
В.Н.Кондратьев [9] пришел к выводу, что наиболее вероятным процессом возбуждения молекул кислорода при разряде в озонаторах является переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_u^+$, требующий при основном колебательном состоянии исходной молекулы около 8 эВ. Возбужденная молекула при этом диссоциирует на нормальный (3P) и возбужденный (1D) атомы кислорода. Возможен также переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ на метастабильный уровень, требующий при тех же условиях около 7 эВ и приводящий к диссоциации молекулы кислорода на два нормальных атома.

Таким образом, основным процессом при синтезе озона в разряде, ведущим к образованию активных частиц, является диссоциация молекул кислорода на атомы при столкновении с электронами:



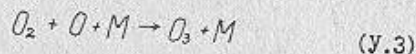
Образование атомов кислорода было подтверждено прямыми опытами. Р.Дальтон [14] нашел, что при воздействии медленных электронов на кислород, активные формы кислорода появляются при энергии электронов 7,9 эВ. Л.Анри [12] путем прямого химического анализа установил, что при энергии электронов 9 эВ наблюдается образование озона, которое усиливается при энергии электронов 21,2 эВ.

Результаты Ж.Глоклера и Ж.Бильсона [15] в основном согласуются с этими данными. Авторы нашли, что небольшое изменение давления, связанное с образованием активных форм кислорода, начинается при энергии электронов около 3 эВ. Основной же процесс происходит при 8 эВ. Таким образом, опытные данные подтверждают вероятность процесса (V.1). Ускорение образования озона при энергии электронов около 20 эВ, вероятно, связано с диссоциацией молекулы кислорода при электронным ударе на атом и атомный ион кислорода:



Очевидно и в этом процессе для образования озона важна не ионизация, а диссоциация молекулы кислорода. Незначительное образование атомов кислорода при энергии электронов около 3 эВ может объясняться ступенчатым возбуждением молекулы кислорода с использованием метастабильного уровня $\sum \dot{q}$. Диссоциация молекулы кислорода при электронном возбуждении принята в качестве основного процесса и при объяснении механизма фотосинтеза озона (IV.3.)

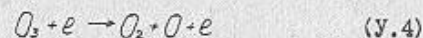
При наличии атомов кислорода озон может образовываться при тройных столкновениях с участием атомов и молекул кислорода:



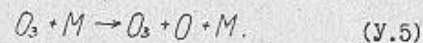
Роль третьей частицы может играть любая из присутствующих в газовой смеси молекул. Образование озона по этому механизму может происходить также на стенках реактора.

Рассмотренный механизм принят во многих работах по фотосинтезу и образованию озона в верхних слоях атмосферы.

Значительную роль в механизме синтеза озона играют процессы его разложения. Их можно разбить на две группы. К одной из них относятся такие процессы, при которых вновь образуются атомы кислорода, например разложение озона при столкновениях с электронами:



или при столкновении с другими частицами:



Первая реакция аналогична реакции диссоциации молекул кислорода при столкновении с электронами. Протекание ее при больших плотностях тока и сравнительно больших концентрациях озона вполне возможно.

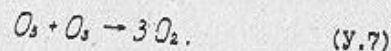
Вторая реакция является обратной реакции образования озона при тройных столкновениях (V.3). По сути дела она представляет собой термическую реакцию разложения озона и требует большой энергии активации, поэтому может происходить лишь при сравнительно высоких молекулярных температурах газа. Как было показано выше, в действительности реакция разложения озона в озонаторе характеризуется малой энергией активации, а молекулярная температура газа мала. Поэтому можно считать, что реакция (V.5) не играет существенной роли и исключить ее из общего механизма синтеза озона.

При разложении озона по реакциям (V.4) и (V.5) происходит регенерация атомов кислорода. Поэтому, при отсутствии процессов, необратимо уводящих из реакции атомы кислорода в стационарном состоянии (в пределе при времени реакции, стремящемся к бесконечности), весь кислород превратится в атомарное состояние. Равновесная концентрация озона в этом случае равна нулю.

Следовательно, для получения реальных равновесных концентраций озона в механизме его образования необходимо рассмотреть процессы необратимого расходования атомов кислорода. Прежде всего к таким процессам относятся реакции разложения озона без регенерации атомов кислорода. Это может произойти либо при реакции молекул озона с атомами кислорода:

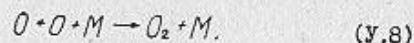


либо при бимолекулярном разложении озона:



Реакция (Y.7) бимолекулярного гомогенного разложения озона, как и реакция (Y.5), требует значительно больших энергий активации. Как отмечалось, она наблюдается только при температурах выше 100 °C, и поэтому так же не играет, по-видимому, существенной роли в механизме синтеза озона.

Атомы кислорода могут удаляться из сферы реакции путем их рекомбинации в объеме при тройных столкновениях:



Однако при малых концентрациях атомарного кислорода вероятность этой реакции очень мала и при обычных условиях ее также можно не учитывать.

До сих пор речь шла только о гомогенных процессах, однако в механизме синтеза озона особенно при низких давлениях существенное значение могут иметь также и гетерогенные реакции на поверхности электродов озонатора.

Из таких реакций следует рассмотреть разложение озона на поверхности электродов. Можно считать, что такое разложение происходит без возврата атомов кислорода в объемную фазу:



Кроме того, на стенках происходит рекомбинация атомов кислорода



В кинетике двух последних реакций важную роль должна играть диффузия атомов кислорода и молекул озона к поверхности электродов. Если не принимать во внимание реакций с участием ионов и не делать различия между реакциями нормальных и возбужденных атомов, рассмотренными процессами фактически исчерпываются все более или менее вероятные химические реакции при разряде в чистом кислороде. Таким образом, учитывая сделанные выше замечания, механизм образования и разложения озона в разряде мож-

но записать в следующем виде

1. $O_3 + e \xrightarrow{k_1} O + O' + e. \quad (Y.1)$
2. $O_3 + O \xrightarrow{k_2} O_3^* \quad (Y.11)$
3. $O_3^* \xrightarrow{k_3} O_2 + O. \quad (Y.12)$
4. $O_3^* + M \xrightarrow{k_4} O_3 + M. \quad (Y.13)$
5. $O_3 + O \xrightarrow{k_5} 2 O_2. \quad (Y.6)$
6. $O_3 + e \xrightarrow{k_6} O_2 + O + e. \quad (Y.4)$
7. $O_3 \xrightarrow{k_7} 1/2 O_2. \quad (Y.9)$
8. $O \xrightarrow{k_8} 1/2 O_2. \quad (Y.10)$

Рассмотрим, насколько этот механизм отвечает результатам опытов. Проще всего это сделать по зависимости равновесных концентраций озона от различных факторов. В этом случае для вывода кинетического уравнения можно с полным основанием применить принцип стационарности к концентрациям активных промежуточных частиц и продукту реакции, т.е. к концентрациям атомов кислорода, а также возбужденных и нормальных молекул озона. Составив на основе принятого механизма и решив соответствующие уравнения, получим для равновесной концентрации озона по отношению к кислороду:

$$X_p = \frac{[O_3]}{[O_2]} 100 = \frac{100}{2(k_5 + k_7)} \left\{ -2k_1 \frac{k_2 k_3 k_4 M}{k_3(k_3 + k_4 M)} - \frac{k_6}{k_5 [O_2]} (k_7 + k_8) + \right. \\ \left. + \sqrt{\left[2k_1 \frac{k_2 k_3 k_4 M}{k_3(k_3 + k_4 M)} + \frac{k_6(k_7 + k_8)}{k_5 [O_2]} \right]^2 + 8 \frac{k_1 k_2 k_4 M (2k_5 + k_7)}{k_5 (k_3 + k_4 M)}} \right\} \quad (Y.14)$$

При высоких давлениях равновесная концентрация практически не зависит от давления. В этом случае $k_1 = k_1^0/M$ и $k_6 = \frac{k_6^0}{M}$ как константы диффузионных процессов стремятся к нулю и $k_4 M \gg k_3$, поэтому из уравнения (Y.14) получим

$$X_p = \frac{100 k_1}{2 k_5} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k_2}{k_5} \frac{k_4}{k_6}} \right), \quad (Y.15)$$

т.е. равновесная концентрация озона при больших давлениях, как это следует из опытных данных не должна зависеть от давления.

При низких давлениях, когда k_1 и k_6 велики $k_3 \gg k_4 M$, равновесная концентрация озона приблизительно будет определяться уравнением

$$X_p = 100 \frac{2 k_1 k_2 k_4 M^2}{(2k_1 k_2 k_4 + k_2 k_4 k_6^0) M^2 + k_2 k_4 k_6^0}, \quad (Y.16)$$

т.е. концентрация должна меняться пропорционально четвертой степени давления. Поэтому равновесная концентрация озона при малых давлениях быстро падает практически до нуля. Отметим, что механизм образования озона, аналогичный приведенному выше, за исключением двух последних реакций, был разобран Ж.Девинсом [22, гл.IV]. Для проверки правильности этого механизма Девинс использовал зависимость P_{O_3}/P_{O_2} от P_{O_2} . Согласно его данным, эта зависимость имеет прямолинейный характер. Однако результаты наших опытов показывают, что при малых давлениях наблюдается загиб кривой вверх. Этот факт соответствует резкому уменьшению концентрации озона при малых давлениях. Они хорошо согласуются с рассмотренными выше диффузионными процессами распада озона и рекомбинации атомов кислорода.

Весьма интересны результаты по влиянию на равновесную концентрацию озона величины активного электрического тока через озонатор. Равновесная концентрация не зависит от активного тока. Эти данные согласуются с результатами Ж.Девинса [22, гл.IV] по зависимости концентрации озона от общего тока через озонатор.

Независимость равновесной концентрации от силы тока подтверждает основную роль непермических химических процессов в разряде. Сила электрического тока может влиять только на скорость реакций (У.1) и (У.4).

Как можно видеть из уравнения (У.15), имеющего силу при не слишком малых давлениях, равновесная концентрация озона определяется отношением констант скоростей реакций (У.1) и (У.4) и поэтому не должна зависеть от силы тока.

2. Механизм образования и кинетика синтеза озона

Выше было показано, что опытные данные по синтезу озона в проточных системах лучше всего описываются кинетическими уравнениями, соответствующими обратной реакции первого порядка. Хорошее согласие наблюдается также между этими уравнениями и опытными данными, полученными при циркуляции газа. Более того, в этом случае не происходит закономерного изменения кинетических констант, связанного в проточных системах с диффузионными осложнениями.

Связь между кинетикой и механизмом синтеза озона несравнимо сложнее рассмотренной выше связи между механизмом образова-

ния и равновесными концентрациями озона. Вывод точного кинетического уравнения синтеза озона, соответствующего рассмотренному выше механизму, сводится к решению следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[O_3^*]}{dt} = k_2[O_2][O] - k_3[O_3^*] - k_4M[O_3^*]. \quad (У.17)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_1[O_2] - k_2[O_2][O] - k_3[O_3^*] - k_4[O_3][O] - k_5[O_3] - k_6[O]. \quad (У.18)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_4M[O_3^*] - k_2[O_2][O] - k_3[O_3] - k_6[O_3]. \quad (У.19)$$

Однако решение этой системы нелинейных уравнений не выражается в квадратурах, поэтому приходится прибегать к приближенным методам решения. Один из них может заключаться в применении метода стационарных концентраций к концентрациям активных промежуточных частиц, т.е. возбужденных молекул озона и атомов кислорода. Приравнявая выражение (У.17) и (У.18) нулю, для концентрации этих частиц получим:

$$[O_3^*] = \frac{k_2[O_2 \cdot O]}{k_3 + k_4M}. \quad (У.20)$$

$$[O] = \frac{2k_1[O_2] + k_6[O_3]}{\frac{k_2k_4M[O_2]}{k_3 + k_4M} + k_2 + k_5[O_3]}. \quad (У.21)$$

Заметим, что в общем случае подобное использование принципа стационарных концентраций приводит к противоречию. Приравняв нулю выражения (У.18) означает постоянство концентрации атомарного кислорода. Но согласно уравнению (У.21) эта концентрация является функцией концентрации озона, которая во всех случаях, кроме равновесия, зависит от времени реакции и поэтому не постоянна. Однако анализ уравнения (У.21) показывает, что концентрация атомарного кислорода зависит от концентрации озона весьма слабо. Действительно, концентрация озона, умноженная на соответствующую константу, входит в виде слагаемого и в числитель и в знаменатель выражения (У.21), поэтому при изменении концентрации озона отношение числителя к знаменателю очень мало в зависимости от соотношения кинетических констант.

Рассмотрим это подробнее в более простом случае высоких давлений. В этом случае k_1 мало и $\frac{k_1 k_2 [O_2] M}{k_3 + k_1 M} \approx k_2 [O_2]$, поэтому уравнение (У.21) можно записать в виде:

$$[O] = \frac{2 k_1 [O_2] \cdot k_2 [O_2]}{k_2 [O_2] + k_3 [O_2]} \quad (\text{У.22})$$

Легко показать, что при $\frac{2k_1}{k_3} = \frac{k_2}{k_5}$ концентрация атомарного кислорода строго постоянна и не зависит от концентрации озона. Но даже если k_2/k_5 в три раза больше $2k_1/k_3$ (как показывают ориентировочные расчеты, такое соотношение констант весьма вероятно), то при изменении концентрации озона от нуля до равновесного значения концентрация атомов кислорода изменяется всего на 10–15%. Следовательно, с достаточной точностью приближения концентрацию атомов кислорода можно считать постоянной.

Концентрация атомов кислорода при изменении концентрации озона от нуля до бесконечности должна изменяться, согласно уравнению (У.22), от отношения первых слагаемых в числителе и знаменателе этого уравнения до отношения коэффициентов при вторых слагаемых. Так как даже равновесные концентрации озона сравнительно малы, а при рассмотрении кинетики синтеза озона интерес представляют еще меньшие концентрации, то естественно принять, что концентрация атомов кислорода определяется отношением первых слагаемых в числителе и знаменателе уравнения (У.22).

Другими словами, с хорошим приближением можно пренебречь слагаемыми, содержащими концентрацию озона, в числителе и знаменателе уравнения (У.22) или, соответственно, уравнения (У.21), таким образом, можно принять, что

$$[O] = \frac{2 k_1 [O_2]}{k_3 + k_1 M} \quad (\text{У.23})$$

Что касается концентрации возбужденных молекул озона, ее постоянство логически следует из постоянства концентрации атомов кислорода, так как она согласно уравнению (У.20) зависит только от концентрации последних и не зависит от концентрации озона.

Согласно уравнениям (У.19), (У.20) и (У.23), кинетическое уравнение синтеза озона при сделанных выше допущениях можно записать в виде:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 k_5 M [O_2]^2}{(k_3 + k_1 M) \left(\frac{k_2 k_5 M [O_2]}{k_3 + k_1 M} + k_5 \right)} \quad (\text{У.24})$$

$$- \left\{ \frac{2 k_1 k_5 [O_2]}{k_3 + k_1 M} + k_5 + k_6 \right\} [O_2]$$

Полученное уравнение эквивалентно принятому в гл. IV кинетическому уравнению синтеза озона, соответствующему первым порядкам реакции образования и разложения озона^{*}

$$\frac{d[O_2]}{dt} = K_0 [O_2] - K_1 [O_2] \quad (\text{У.25})$$

В общем случае кинетические константы K_0 и K_1 будут зависеть от давления кислорода. При больших давлениях, когда k_3 и k_5 малы и $k_3 \ll k_1 M$, уравнение (У.24) становится идентичным уравнению (У.21):

$$\frac{d[O_2]}{dt} = 2 k_1 [O_2] - \left(\frac{2 k_1 k_5}{k_3} + k_6 \right) [O_2]$$

Из уравнений (У.24) и (У.25) следует, что

$$K_0 = \frac{2 k_1 k_2 k_5 M [O_2]}{(k_3 + k_1 M) \left(\frac{k_2 k_5 M [O_2]}{k_3 + k_1 M} + k_5 \right)} \quad (\text{У.26})$$

и

$$K_1 = \frac{2 k_1 k_5 [O_2]}{\frac{k_2 k_5 M [O_2]}{k_3 + k_1 M} + k_5} \quad (\text{У.27})$$

Зависимость кинетических констант от силы тока разряда и давления в основном подтверждают правильность соотношений (У.26) и (У.27). Согласно опытным данным, константы K_0 и K_1 пропорциональны силе тока. Силе тока должны быть пропорциональны k_1 и k_2 , как константы процессов столкновения с электронами.

* Константы образования и разложения озона мы здесь пишем в виде больших букв, чтобы отличить их от кинетических констант элементарных процессов.

Это объясняет пропорциональность \mathcal{H}_0 току. Константа \mathcal{H}_1 может быть пропорциональной силе тока только при условии, что при всех исследованных давлениях k_2 мало по сравнению с двумя первыми членами уравнения. Опытные данные говорят о том, что это условие выполняется.

Более сложна зависимость \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_1 от давления. Из уравнения (У.26) следует, что при малых давлениях, когда $k_2 \gg k_1 M$

$$\text{и } \frac{k_2 k_v M [O_2]}{k_3} \ll k_2 = \frac{k_2^0}{M} *$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{2 k_1 k_2 k_v}{k_3 k_2} M^2 [O_2]. \quad (\text{У.28})$$

При больших давлениях $k_1 M \gg k_2$ и k_2^0/M мало, поэтому

$$\mathcal{H}_0 = 2 k_1. \quad (\text{У.29})$$

Таким образом, константа увеличивается с ростом давления, а затем становится постоянной. Опытные данные подтверждают этот вывод. Для константы \mathcal{H}_1 при малых и больших давлениях аналогично получим:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{2 k_1 k_2 M [O_2]}{k_3 k_2 M^2 [O_2] + k_2^0} + k_2 + \frac{k_2^0}{M} \quad (\text{У.30})$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{2 k_1 k_2}{k_3} + k_2. \quad (\text{У.31})$$

Таким образом, даже если считать, как и выше, что третий член в уравнении (У.30) мал по сравнению с двумя первыми, константа \mathcal{H}_1 при малых давлениях должна уменьшаться с ростом давления, а в дальнейшем перестает зависеть от него.

* k_2 обратно пропорциональна общему давлению как константа скорости диффузионного процесса.

3. Механизм образования озона из смесей кислорода с азотом

Было показано, что добавки азота к кислороду активируют образование озона в разряде.

Активирующая роль азота говорит об участии молекул азота в процессах образования озона. Это участие, по-видимому, заключается в передаче энергии электрического разряда на химическую активацию молекул кислорода. Возможность таких процессов была установлена в теории "энергетического катализа" Н.И.Кобозева, С.С.Васильева и Е.Н.Еремина [гл. IV 16]. Согласно этой теории основным актом активации химических реакций в электрических разрядах является колебательное возбуждение реагирующих молекул при ударах "второго рода" с электронно-возбужденными молекулами. С этой точки зрения добавки веществ, имеющих более низкие уровни электронного возбуждения и большие эффективные сечения возбуждения и, в особенности, веществ, обладающих метастабильными возбужденными состояниями, должны способствовать химическим процессам в разряде.

Активирующая роль добавок паров ртути, например, была обнаружена в реакциях крекинга углеводородов [11], а также в реакциях синтеза [4 гл. IV] и разложения [5 гл. IV] аммиака в тлеющем разряде.

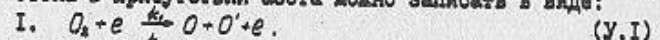
Интересна аналогия между действием "энергетических катализаторов" при реакциях в разрядах и действием сенсibilизаторов в фотохимических реакциях. Так, сенсibilизирующее действие паров ртути было также установлено в реакциях фотохимического крекинга углеводородов [17] и фотохимического разложения аммиака [18]. Образование аммиака при освещении чистой смеси водорода с азотом ультрафиолетовым светом вообще не наблюдается [19]. Если же к смеси добавить пары ртути, аммиак образуется [20].

Роль ударов "второго рода" в фотохимической сенсibilизации была подтверждена прямыми опытами Франка и Карио [21]. Они обнаружили диссоциацию водорода при освещении его смеси с парами ртути одной из резонансных линий ртути с энергией квантов, недостаточной для возбуждения молекул водорода. Фотодиссоциация водорода в этом случае объясняется передачей при ударе "второго рода" энергии электронного возбуждения ртути (первый потенциал возбуждения 4,9 эВ) молекулам водорода (энергия диссоциа-

при 4,4 эВ).

Этот механизм аналогичен механизму "энергетического катализа". Таким образом, можно предположить, что при синтезе озона из смесей кислорода с азотом молекулы азота играют роль "энергетического катализатора".

Механизм образования озона из чистого кислорода был рассмотрен в предыдущем разделе. Добавка азота несколько усложняет его. Для простоты можно пренебречь диффузионными процессами уравнения (У.9) и (У.10), роль которых при атмосферном давлении не велика. В этом случае процессы образования и разложения озона в присутствии азота можно записать в виде:



Отличие от рассмотренного выше механизма образования озона заключается в трех последних процессах, в которых участвуют молекулы азота. Первый из них — электронное возбуждение молекул азота при столкновении с электронами. Возбужденные молекулы азота могут потерять свою энергию возбуждения либо при столкновении с нормальными молекулами азота (процесс У.33), либо при ударе "второго рода" передать ее на колебательное возбуждение молекулы кислорода. Для простоты принимается, что при ударе "второго рода" происходит диссоциация молекулы кислорода (процесс У.34). Конечно, дезактивация возбужденных молекул азота возможна и при излучении.

Вероятность диссоциации молекул кислорода при ударе второго рода с возбужденными молекулами азота подтверждается спектроскопическим изучением свечения разряда в смеси азота с кислородом [22]. Большую роль при этом может играть наличие у молекул азота метастабильных уровней возбуждения. При этом условии возможно протекание ступенчатых процессов возбуждения [23] с последующим переходом молекулы при ударе второго рода с вышних

уровней на метастабильный. К таким процессам могут, например, относиться переходы, соответствующие второй и четвертой положительным группам спектра азота, а возможно также и переход ${}^1\P \rightarrow A'\Sigma$.

При ударе второго рода с осуществлением таких переходов возбужденной молекулы выделяется количество энергии, достаточное для сильного колебательного возбуждения или диссоциации молекулы кислорода 3,5; 5,5; 4,8 эВ [13]. Протекание ступенчатых процессов снижает энергетические затраты и поэтому может играть существенную роль в активации синтеза озона азотом.

Для вывода кинетического уравнения синтеза озона из смесей кислорода с азотом воспользуемся рассмотренным выше методом стационарных концентраций. Применяя этот метод к концентрациям активных частиц ($[O_2']$, $[O]$ и $[N_2']$), получим:

$$[O_2'] = \frac{k_1 [O_2] [O]}{k_3 + k_4 M}. \quad (У.20)$$

$$[O] = \frac{2k_1 [O_2] \cdot k_4 [O] + \frac{k_9 k_{11} [N_2] [O_2]}{k_{10} [N_2] + k_{11} [O_2]}}{\frac{k_3 k_4 M [O_2]}{k_3 + k_4 M} + k_5 [O_2]}. \quad (У.35)$$

$$[N_2'] = \frac{k_9 [N_2]}{k_{10} [N_2] + k_{11} [O_2]}. \quad (У.36)$$

Если на основании рассмотренного выше в уравнении (У.35) пренебречь членом $k_4 [O]$ в числителе и членом $k_5 [O_2]$ в знаменателе, для скорости образования озона получим:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_1 [O_2] + \frac{k_9 k_{11} [N_2] [O_2]}{k_{10} [N_2] + k_{11} [O_2]} - \left\{ \frac{k_3 (2k_1 [O_2] + \frac{k_9 k_{11} [N_2] [O_2]}{k_{10} [N_2] + k_{11} [O_2]})}{\frac{k_3 k_4 M [O_2]}{k_3 + k_4 M}} + k_5 \right\} [O_3]. \quad (У.37)$$

Уравнение (У.37) соответствует кинетическому уравнению обратной реакции первого порядка. Константы образования и разложения озона будут равны:

$$K_0 = 2k_1 + \frac{k_9 k_{11} [N_2]}{k_{10} [N_2] + k_{11} [O_2]}. \quad (У.38)$$

$$K_1 = \frac{k_s (2k_1[O_2] + \frac{k_8 k_{11}[N_2][O_2]}{k_{10}[N_2] + k_{11}[O_2]})}{\frac{k_2 k_5 M[O_2]}{k_2 + k_5 M}} + k_6 \quad (Y.39)$$

Если при достаточно высоких давлениях пренебречь в знаменателе уравнения (Y.37) k_2 по сравнению с $k_5 M$, получим:

$$K_1 = \frac{2k_1 k_s}{k_2} + k_6 \cdot \frac{k_8 k_5 k_{11}[N_2]}{(k_{10}[N_2] + k_{11}[O_2])k_2} \quad (Y.40)$$

Введя объемную долю кислорода в исходной смеси γ , уравнения (Y.38) и (Y.40) можно записать в виде:

$$K_0 = 2k_1 \cdot \frac{k_8 k_{11}(1-r)}{k_{10}(1-r) + k_{11}r}; \quad (Y.41)$$

$$K_1 = \frac{2k_1 k_s}{k_2} + k_6 \cdot \frac{k_8 k_5 k_{11}}{k_2} \cdot \frac{1-r}{k_{10}(1-r) + k_{11}r}. \quad (Y.42)$$

K_0 и K_1 были рассчитаны по экспериментальным данным. Константа образования озона при увеличении содержания азота в смеси сначала растет, а затем при $\gamma = 0,3$ резко падает. Эта зависимость согласуется с уравнением (Y.42) при больших содержаниях кислорода в смеси. Однако при малом содержании кислорода из уравнения (Y.41) следует постоянство константы образования. Наблюдающийся на опыте резкий спад константы можно объяснить образованием окислов азота. На этом вопросе мы остановимся ниже.

Независимость константы разложения озона от состава смеси говорит о том, что последний член в уравнении (Y.42) не играет роли и им можно пренебречь.

Действительно, сравнение найденных на опыте констант K_0 показывает, что слагаемое $[k_8 k_{11}(1-r)] : [k_{10}(1-r) + k_{11}r]$ в уравнении (Y.42) не превышает 0,03, так как равно увеличению при добавлении азота. В выражение (Y.42) это слагаемое входит в виде произведения на отношение констант k_2/k_5 , которое можно принять равным 1-2. Таким образом, последнее слагаемое в уравнении (Y.42) изменяется в границах примерно от 0 до 0,06, что лежит в пределах ошибок экспериментального определения константы разложения озона. Следовательно:

$$K_1 = \frac{2k_1 k_s}{k_2} + k_6. \quad (Y.43)$$

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими выводами можно провести также рассматривая равновесные концентрации озона. Согласно уравнению (Y.25), равновесная концентрация озона равна

$$X_p = [O_3]_p = \frac{K_0[O_2]}{K_1} = \frac{K_0 r \cdot 100}{K_1}. \quad (Y.44)$$

Подставив значения констант K_0 и K_1 из уравнений (Y.40) и (Y.43), получим:

$$X_p = \frac{100 k_1}{k_2 \frac{2k_1 k_s}{k_2}} \left\{ 2r + \frac{k_6}{k_1} \cdot \frac{r(1-r)}{\frac{k_{10}}{k_{11}}(1-r) + r} \right\}. \quad (Y.45)$$

Множитель перед скобкой в этом выражении представляет собой равновесную концентрацию озона X_p^0 при получении его из чистого кислорода ($\gamma = 1$).

Таким образом, зависимость равновесной концентрации озона от состава смеси определяется только двумя постоянными: k_2/k_1 и k_{10}/k_{11} . Расчет их по двум точкам кривой дает:

$$\frac{k_2}{k_1} = 3,5; \quad \frac{k_{10}}{k_{11}} = 2,5$$

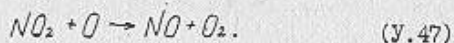
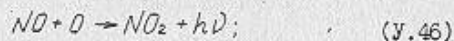
Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на теоретическую кривую вплоть до смесей, содержащих 70-80% азота. При дальнейшем повышении содержания азота равновесная концентрация озона резко падает, и экспериментальные точки расходятся с теоретической кривой. Это также соответствует резкому уменьшению степени превращения кислорода в озон и константы образования озона, хотя согласно уравнениям (Y.16) и (Y.41) они должны были бы либо немного возрастать, либо оставаться постоянными. Расхождение опытных данных с теоретическими кривыми можно объяснить действием окислов азота, которые образуются при больших содержаниях азота в заметных количествах.

Отравляющее действие окислов азота на процесс образования озона в разряде неоднократно отмечалось в литературе. Так, А.Дулиардт [41 гл.IV] нашел, что при содержании в кислороде 2% окиси азота озон вообще не образуется. Н.И.Кобозев, М.И.Темкин и С.В.Фрайберг [42 гл.IV] подтвердили этот результат. Кроме то-

го, они установили, что даже очень малое содержание окиси азота (0,03% по объему) снижает выход озона в 4,5 раза.

Отравляющее действие окислов азота на образование озона можно объяснить их ролью в процессах рекомбинации атомов кислорода. Известно, что в этих процессах окислы азота могут играть роль катализаторов.

Возможен, например, следующий цепной механизм взаимодействия окислов азота с атомарным кислородом:



Протекание первой реакции в разряде установлено спектроскопически [22], а также принято, например, для объяснения механизма окисления азота в факельном разряде [24].

Вторая реакция вполне вероятна, так как сопровождается выделением большого количества энергии. Если принять для энтальпии образования окиси и двуокиси азота соответственно значения 21600 и 7900 кал/моль, а энергию диссоциации молекулы кислорода считать равной 117,2 кал/моль [48 гл.I], то изменение энтальпии при реакции (У.47) составит -44900 кал/моль.

Вероятность цепного механизма взаимодействия окислов азота с атомарным кислородом подтверждается также опытами Н.И.Кобозева, М.И.Темкина и С.В.Фрайберга [42 гл.IV] по окислению в разряде. Они нашли, что эта реакция происходит только при раздельном пропускании кислорода через разряд с последующим взаимодействием образующегося озона с окисью азота. Если же пропускать через разряд смесь кислорода с окисью азота, не происходит ни образования озона, ни окисления окиси азота. Вернее, окись азота окисляется лишь в той мере, в которой она окисляется при пропускании смеси через озонатор при выключенном разряде.

Этот интересный результат трудно объяснить каким-либо другим путем, кроме цепного взаимодействия окислов азота с атомарным кислородом. При протекании реакции (У.46) и (У.47), во-первых, подавляется образование озона, и, во-вторых, фактически не происходит окисление окиси азота, так как при этих реакциях отношение концентраций окиси и двуокиси азота может

остаться неизменным.

Таким образом, появление при синтезе озона из смесей кислорода с азотом заметных количеств окислов азота будет приводить к снижению концентрации атомарного кислорода, что, в свою очередь, повлечет за собой снижение константы образования, а, следовательно, и концентрации озона. Как мы видели, эти выводы соответствуют опытным данным, согласно которым при больших содержаниях азота в смеси происходит резкое уменьшение константы образования и концентрации озона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rummel T. Hochspannungsentladungsschemie und ihre industrielle Anwendung. München, 1951.
2. Glockler J., Lind S.C. // Electrochemistry of Gases and other dielectrics. N.Y., 1939.
3. Noyes W.A. The Photochemistry of Gases. N.Y., 1941.
4. Прокофьева И.А. Атмосферный озон. М., Л., 1951.
5. Kruger F. // Ztschr. Phys. 1912. Bd. 13. S. 1040.
6. Lind S.C. // Science. 1928. Vol. 67. P. 565; Trans. Amer. Electroch. 1925. Vol. 53. P. 25.
7. Brewer A.K., Westhaver P. // J. Phys. Chem. 1930. Vol. 34. P. 1280.
8. Eliot G., Joshi S., Lunt R. // Trans. Faraday Soc. 1927. Vol. 23. P. 57.
9. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М., 1958.
10. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и в вакууме. М.; Л., 1947.
11. Кобозев Н.И., Васильев С.С., Гольбрайх Э.Е. // ДАН СССР. 1935. Т. 2. С. 236.
12. Henry L.A. // Bull. Soc. chim. belges. 1931. Vol. 40. P. 1339.
13. Handbuch der Physik. B. XXIII. Berlin, 1933.
14. Dalton R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. P. 2366.
15. Glockler J., Wilson. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. Vol. 54. P. 4544.
16. Кобозев Н.И., Васильев С.С., Еремин Е.Н. // Журн. физ. хим. 1937. Т. 10. С. 551.
17. Le Roy, Steacie. // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 1. P. 128.
18. Taylor E. // Industr. and Engng. Chem. 1928. Vol. 20. P. 141.
19. Bates N., Taylor E. // J. Amer. Soc. 1927. Vol. 49. P. 2451.
20. Noyes W. // J. Amer. Soc. 1925. Vol. 47. P. 1003.
21. Frank, Cario. // Ztschr. Phys. 1922. Bd. 11. S. 1003.
22. Шнеерсон А.Л., Еремин Е.Н. // Журн. физ. хим. 1952. Т. 26. С. 1493.
23. Васильев С.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1947, № 12. С. 63.

24. Васильев С.С. // Журн. физ. хим. 1950. Т. 24. С. 1107.
25. Мочалов К.Н.: Автореф. дис. докт. хим. наук. Москва; Казань, 1951.

Глава VI. ОЗОНАТОРЫ С ЭМАЛИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

1. Влияние свойств эмалей на электросинтез озона

Из изложенного в предыдущих главах следует, что применение стеклоэмалей в качестве диэлектрического барьера в озонаторах позволяет значительно увеличить мощность озонатора, дает возможность создать высокочастотные озонаторы, отличающиеся высокой производительностью и малыми затратами энергии на электросинтез озона.

В настоящей главе будут приведены данные по исследованию озонаторов: модельного, полупромышленных однотрубных и трехтрубного [1 - 4].

Исследования озонаторов проводились на испытательном стенде, в проточной установке, описанной в гл. II (рис. II.4).

В качестве диэлектрического покрытия одного из электродов озонатора использовались эмали, разработанные в НИИ Эмальных машин г. Полтавы. Проведено исследование различных типов стеклоэмалей, применяемых в промышленности для эмалирования химической аппаратуры: I5I3Ц, 26I, УЭС-200, УЭС-300, 30I-3П, стеклокристаллических: I22, I63, опытной - I08. Специально для электродов озонатора приготовлена эмаль на основе I5I3Ц с различным содержанием окиси титана. Кроме того, для испытаний была приготовлена и нанесена на металлические электроды эмаль по американскому патенту автора Лоудера Ф. [гл. II, I].

Производительность озонатора в существенной степени зависит от состава и свойств эмали [5, 6].

В табл. VI.1. приведен химический состав (в процентах по весу) эмали I5I3Ц [гл. II, 2], а также для сравнения представлены составы эмалей по американскому [гл. II, I] и японским [гл. II, I8, I9] патентам, а также составы стекол [7]. Остальные исследованные эмали по качественному составу не очень значительно отличаются от состава эмали I5I3Ц [8, 9]. Основными компонентами исследованных эмалей являются SiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Li_2O , Na_2O , K_2O . Для улучшения электрических свойств и повышения диэлектрической проницаемости дополнительно вводится SrO , NiO , Co_2O_3 . Эмаль I5I3Ц, кроме того, содержит: TiO_2 и CaF_2 .

Исследования показали, что на электрические свойства эмалей влияют многие факторы: материал металла (нержавеющая сталь, углеродистая сталь), наличие и отсутствие грунта, количество

слоев, толщина слоя, тип эмали и качество покрытия.

Из сопоставления приведенных в табл. VI.2. электрических характеристик эмалей следует, что все эмали обладают довольно высоким поверхностным и объемным электрическими сопротивлениями, диэлектрическая проницаемость зависит от типа эмали и качества покрытия. Наибольшую диэлектрическую проницаемость имеют эмали 30I-3П, I5I3Ц, как с добавками TiO_2 , так и без него; низкой диэлектрической проницаемостью обладают стеклокристаллические эмали I08, I22. Наибольшую электрическую прочность имеют эмали I5I3Ц, УЭС-200, 26I. Наименьшую - эмаль I08.

Приведенные электрические свойства эмалей подтверждаются электрическими характеристиками озонаторов, в которых эмали использованы в качестве диэлектрического барьера. Полученные вольт-амперные характеристики для различных эмалей показали, что напряжение горения не зависит от типа применяемой эмали, наибольший наклон вольт-амперных характеристик отмечен для эмалей УЭС-200, I5I3Ц, наименьший - для эмали I22, что согласуется с данными их диэлектрической проницаемости. Кроме того, наклон вольт-амперной характеристики для эмали с большим содержанием оксида титана - более крутой, т.е. путем добавления TiO_2 в состав эмали удается повысить ее диэлектрическую проницаемость.

Очень важной характеристикой, определяющей протекание химических реакций в озонаторе, является активная мощность разряда. Наибольшая удельная активная мощность достигается для эмалей УЭС-200 и I5I3Ц, наименьшая - для эмали I22.

Исследована кинетика электросинтеза озона при использовании разнообразных эмалей.

Синтез озона осуществлялся из кислорода в модельном озонаторе при температуре охлаждающей воды 2-5 °C, влажность исходного кислорода поддерживалась в пределах 50-60 ppm, давление в установке 1,5 ати. Скорость потока кислорода варьировалась от 1000 до 3700 л/ч.

На рис. VI.1. приведены экспериментальные кинетические кривые зависимости концентрации озона от фактора P/v для различных стеклоэмалей для частоты 2000.

Обработка экспериментальных данных по кинетике электросинтеза озона для различных эмалей с применением метода наименьших квадратов по трем уравнениям - (IV.2), (IV.10), (IV.23) - показала, что лучше других для описания электросинтеза озона выполняется уравнение (IV.2).

Химический состав эмалей (в %)

Таблица УІ.І

Основные компоненты	І5ІЗЦ	Патент США	Патент Японии		Стекло ІЗ В	Пирекс П-І5
		№3903426	№53-799ІІ	№53-799ІІ2		
SiO_2	55-70	35	15,5-24,9	24,9-26,6	63,5	80,64
ZrO_2	8,5-15	-	-	-	-	-
CaO	0,5-6	-	0-7,6	-	13	0,36
Na_2O	5-17	17	2,4-4,6	7,1-7,5	2	4,0
B_2O_3	1-5	18	27,9-37,4	2,9-13	-	12,0
Al_2O_3	0,1-3	1	0-17,0	2,9-3,2	15,5	2,0
SrO	2-8	-	-	-	-	-
Li_2O	3-10	-	-	-	-	-
K_2O	0,5-5	0-17	0-23	-	-	-
TiO_2	0,1-5	22	0-23	-	-	1,0
CoO	0,1-1	-	0-1,5	0-0,9	-	-
NiO	0,1-1	0-4	0-1,2	1,1	-	-
CaF_2	0,1-4	5	0-7,6	-	-	-
MnO_3	0,1-2	-	-	-	-	-
Cz_2O_3	0,1-5	-	-	-	-	-
Co_2O_3	2,3-3,5	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-
V_2O_5	0,1-3	-	-	-	4,0	-
PbO	-	-	-	-	-	-
BaO	-	1,6-4,0	26,6-27,8	-	-	-
MnO_2	-	14,6-29,3	26,5-28,3	-	-	-
	-	0-7,0	0-4,2	0-1,7	-	-

Электрические характеристики эмалей

Таблица УІ.2

Тип эмалевого покрытия	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Удельное объ- емное сопроти- вление ρ_v , ом.см	Удельное по- верхностное сопротивле- ние ρ_s , ом.см	Электрическая прочность, $E_{пр}$, кВ/мм	Электрическая прочность, определенная в условиях озона- тора кВ/мм
І08	6-7	$(3-5) \cdot 10^{12}$	$(2-6) \cdot 10^{13}$	17	10
І22	6-7,5	$(5-15) \cdot 10^{12}$	$(3,5-6) \cdot 10^{16}$	36	14
І5ІЗЦ	7,5-9,0	$(1-2) \cdot 10^{14}$	$(2-3) \cdot 10^{13}$	38	14
І5ІЗЦ с 4% TiO_2	8,0-10	-	-	38	14
УЭС-200	7,5-9	$1,66 \cdot 10^{13}$	-	38	15
УЭС-300	7-8,5	$3,9 \cdot 10^{12}$	-	-	-
26І	7,6-8	$5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$	-	12
30І-ЗП	8,5-9	-	-	-	-
І63	6,5-7,5	$(1-5) \cdot 10^{12}$	$(2-5) \cdot 10^{12}$	-	10
стекло ІЗВ	6,5	$10^{10}-10^{12}$	$10^{10}-10^{12}$	10-30	-

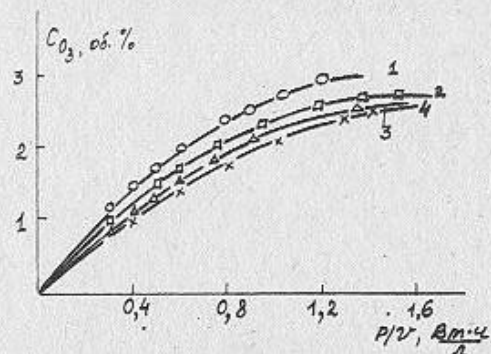


Рис. У1.1. Зависимость концентрации озона от p/v для различных эмалей: 1- УЭС-200; 2- I5I3Ц; 3- I22; 4- I08

Расчет основных констант реакции электролиза озона по уравнениям (У1.2) при частоте 3000 Гц, приведенный в табл.У1.3., показал, что константы разложения озона при использовании различных эмалей близки, значение константы образования озона при применении эмали I08 ниже, чем для других эмалей. Наибольший энергетический выход получен при использовании эмалей УЭС-300, I5I3Ц, УЭС-200, наименьший - для эмали I08.

Был определен также коридор ошибок по Стьеденту с доверительной вероятностью 0,95. Экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетными и укладываются в коридор ошибок. Значения дисперсии малы.

В таблице У1.4 приведены результаты экспериментальных исследований кинетики синтеза озона для различных эмалей, полученные при частоте тока 5000 Гц. Здесь же приводятся значения концентраций озона, рассчитанные по уравнению, и коридор ошибок, рассчитанный по Стьеденту с доверительной вероятностью 0,95. Экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с расчетными.

Наибольший выход достигается для эмалей I5I3Ц с добавками 4% оксида титана, УЭС-200, имеющими наивысшую диэлектрическую проницаемость 9-10, наименьший выход наблюдается для эмали I08 с диэлектрической проницаемостью 6-7,0.

Включение в состав эмали I5I3Ц оксида титана увеличивает ее диэлектрическую проницаемость, что влияет на мощность и производительность озонатора.

Таблица У1.3
Основные характеристики электролиза озона для различных эмалей

Тип эмали	Для случая идеального вытеснения				дисперсия	$\frac{A}{\Gamma}$ кВт.ч
	K_O $\frac{\text{л}}{\text{Вт.ч}}$	$\% \text{ об.}$	K_I $\frac{\text{л}}{\text{Вт.ч}}$	$\% \text{ об.}$		
				3000 Гц		
I08	$4,35 \pm 0,30$		$1,16 \pm 0,06$	$3,74 \pm 0,13$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	139,2
261	$4,72 \pm 0,15$		$1,35 \pm 0,03$	$3,49 \pm 0,04$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	151,0
I22	$5,10 \pm 0,30$		$1,42 \pm 0,06$	$3,56 \pm 0,10$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	163,2
УЭС-200	$5,41 \pm 0,19$		$1,57 \pm 0,05$	$3,45 \pm 0,12$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	173,1
УЭС-300	$6,22 \pm 0,45$		$1,30 \pm 0,05$	$5,08 \pm 0,14$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	211,8
I5I3Ц	$5,96 \pm 0,14$		$1,56 \pm 0,04$	$3,80 \pm 0,14$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	190,4
I5I3Ц с 4% TiO ₂	$6,22 \pm 0,09$		$1,66 \pm 0,01$	$3,76 \pm 0,09$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	199,0

Таблица VI.4
Экспериментальные и расчетные данные по кинетике электросинтеза озона для различных эмалей

O_2 , л/ч	CO_2 , об. % (экспериментальное)	CO_2 , об. % рассчитано по ур-ю (IV.2)	O_3 , г/ч	P , Вт	$\frac{кВт}{кг}$	P/U , $\frac{Вт.ч}{л}$
1	2	3	4	5	6	7
Эмаль I5I3Ц; 5000 Гц; 6,5 кВ						
1000	2,70	$2,79 \pm 0,075$	86,4	1178,5	13,6	1,18
1200	2,70	$2,68 \pm 0,077$	103,6	1178,5	11,4	0,98
1500	2,60	$2,51 \pm 0,081$	124,8	1178,5	9,4	0,78
2000	2,30	$2,23 \pm 0,082$	147,2	1178,5	8,0	0,59
2500	2,00	$2,00 \pm 0,0081$	160,0	1178,5	7,3	0,47
3000	1,70	$1,76 \pm 0,077$	182,4	1266,1	7,2	0,42
3500	1,65	$1,65 \pm 0,075$	195,4	1266,1	6,8	0,36
Эмаль I22; 5000 Гц; 6,5 кВ						
1000	2,05	$2,01 \pm 0,087$	65,8	651,8	9,9	0,65
1200	1,78	$1,84 \pm 0,084$	68,6	651,8	9,5	0,54
1500	1,65	$1,63 \pm 0,080$	79,4	651,8	8,2	0,43
2000	1,50	$1,48 \pm 0,075$	94,4	651,8	6,9	0,32
2500	1,40	$1,39 \pm 0,073$	112,4	651,8	5,8	0,26
3000	1,20	$1,22 \pm 0,067$	115,5	651,8	5,6	0,22
3500	1,15	$1,09 \pm 0,061$	125,8	651,8	5,2	0,19
Эмаль I08; 5000 Гц; 6,0 кВ						
1000	2,05	$2,04 \pm 0,077$	65,80	580,4	8,82	0,58
1200	1,80	$1,86 \pm 0,074$	71,26	580,4	8,14	0,48
1500	1,75	$1,68 \pm 0,070$	82,82	608,8	7,36	0,41
2000	1,45	$1,45 \pm 0,064$	89,88	648,4	7,22	0,32
2500	1,20	$1,24 \pm 0,058$	96,30	648,4	6,74	0,26
3000	1,10	$1,11 \pm 0,052$	105,93	648,4	6,12	0,22
3500	0,95	$0,95 \pm 0,047$	106,73	648,4	6,08	0,18
Эмаль 26I; 5000 Гц; 6,5 кВ						
1000	2,30	$2,36 \pm 0,17$	73,4	859,2	11,7	0,86
1200	2,40	$2,29 \pm 0,16$	92,4	859,2	9,2	0,72
1500	2,20	$2,08 \pm 0,15$	105,9	859,2	8,1	0,57
2000	1,90	$1,84 \pm 0,13$	122,0	876,8	7,2	0,44

Продолжение табл. VI.4

1	2	3	4	5	6	7
2500	1,60	$1,62 \pm 0,11$	128,4	876,8	6,8	0,35
3000	1,35	$1,29 \pm 0,09$	130,0	876,8	6,7	0,29
3500	1,17	$1,22 \pm 0,09$	132,0	876,8	6,6	0,25
Эмаль УЭС-200; 5000 Гц; 6,0 кВ						
1000	1,90	$1,89 \pm 0,107$	60,8	540,5	9,1	0,54
1200	1,80	$1,73 \pm 0,076$	69,1	540,5	7,8	0,45
1500	1,50	$1,54 \pm 0,072$	72,2	540,5	7,5	0,36
2000	1,30	$1,28 \pm 0,065$	83,2	540,5	6,5	0,27
2500	1,10	$1,10 \pm 0,059$	88,0	540,5	6,1	0,22
3000	1,00	$0,96 \pm 0,053$	96,0	540,5	5,6	0,18
3500	0,90	$0,85 \pm 0,048$	100,8	540,5	5,4	0,15
Эмаль I63; 4000 Гц; 6,0 кВ						
1000	1,70	$1,75 \pm 0,15$	54,5	965,5	17,7	0,96
1200	1,55	$1,56 \pm 0,10$	59,5	965,5	16,2	0,80
1500	1,50	$1,49 \pm 0,13$	72,0	965,5	13,4	0,64
2000	1,30	$1,29 \pm 0,09$	83,2	965,5	11,6	0,48
2500	1,20	$1,20 \pm 0,08$	96,0	965,5	10,0	0,38
3000	1,15	$1,16 \pm 0,11$	110,8	965,5	8,7	0,32
3500	1,10	$1,10 \pm 0,13$	124,3	965,5	7,7	0,27

При добавках 4% оксида титана производительность возрастает в 1,2 раза.

Было исследовано влияние толщины слоя диэлектрического покрытия на основные характеристики озонатора. Исследовано диэлектрическое покрытие эмалью I5I3Ц с толщиной слоя от 0,5 до 1,4 мм. Диэлектрическое покрытие с толщиной слоя 0,5-0,6 пробивалось при довольно низком напряжении 2-6 кВ. Оптимальная толщина слоя для исследованных эмалей - 0,8-1,0 мм. Проведенные исследования показали, что при уменьшении толщины слоя от 1,4 мм до 0,8 мм удельная активная мощность и производительность озонатора увеличивается в 1,5 раза.

Сопоставление приведенных результатов показало, что наилучшими по своим показателям являются эмали: I5I3Ц, УЭС-200, УЭС-300, 26I. Применение стеклоэмалей в качестве диэлектрического барьера дает возможность значительно повысить мощность и производительность озонатора.

2. Влияние материала электродов на электросинтез озона

Очень важным является исследование устойчивости различных металлов к действию электрического разряда в озонаторах. Выпускаемые в настоящее время промышленные озонаторы изготавливаются из нержавеющей стали, являющейся дефицитным и дорогостоящим материалом. В связи с этим очень актуальным является изучение возможности применения алюминия и его сплавов в качестве материалов для озонаторов.

Проведено исследование электродов из нержавеющей стали, титана, дюралюминия и дралюминия, подвергнутого анодной пассивации. Отмечено [10, 11], что все металлы в разряде подвергаются двойному воздействию: при электросинтезе озона происходит распыление металла и образование окисной пленки на его поверхности. Наиболее интенсивное распыление металла наблюдалось в случае дюралюминия. Проведенное исследование зависимости производительности озонатора и затрат энергии на электросинтез озона от фактора удельной энергии для различных металлов показало, что в случае применения электродов из нержавеющей стали, титана, анодированного дюралюминия мощность озонатора и его производительность выше, при использовании же неанодированного дюралюминия производительность снижается, а затраты энергии возрастают.

Дальнейшая проверка результатов опытов по влиянию материала электродов на электросинтез озона проводилась на модельном и полупромышленных озонаторах, низковольтные электроды которых изготовлены из анодированного дюралюминия и нержавеющей стали. Высоковольтный электрод имел эмалевое покрытие. Длительная и интенсивная эксплуатация озонаторов в различных режимах нагрузок показала, что поверхность металлических электродов не корродирует и не подвергается разрушению в условиях высокочастотного разряда, т.е. алюминий и его сплавы могут применяться для изготовления различных деталей озонатора, а анодированный дюралюминий пригоден для изготовления электродов озонатора. Титан и нержавеющая сталь также могут быть использованы в качестве материалов для электродов озонатора.

3. Полупромышленные озонаторы с эмалированными электродами

На основе применения эмалей разработаны высокопроизводительные озонаторы, малых габаритов с хорошими эксплуатационными качествами, работающие на повышенных частотах. Оригинальная конструкция электродов позволяет осуществлять их интенсивное охлаждение [гл. II. 16, 17; 1-4].

Приведем результаты исследований одного из полупромышленных озонаторов. Корпус и низковольтный электрод изготовлены из нержавеющей стали. В качестве диэлектрического барьера использовались различные эмали. Исследования озонатора проводились при частотах 3-6 кГц, давлении 0,5 атм, влажности кислорода 50-60 ppm, температуре охлаждающей воды 2 °C.

В озонаторе достигается высокая активная мощность разряда при частоте 3000 Гц и напряжении 7 кВ активная мощность составляет 3100 Вт. Коэффициент мощности при увеличении напряжения проходит через максимум, максимальное значение равно 0,59.

На рис. VI.3. приведены кинетические зависимости концентрации озона от фактора P/v при частоте 3,0 кГц и напряжении 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 кВ, скорость потока кислорода изменялась от 1 до 3,5 м³/ч.

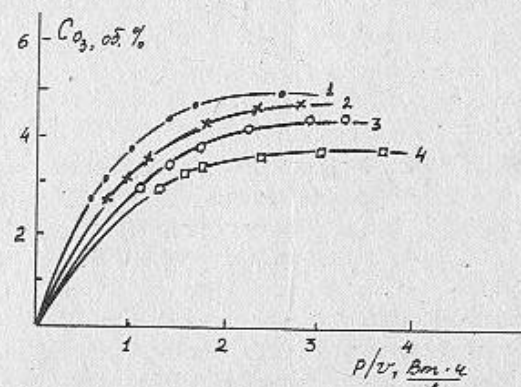


Рис. VI.2. Кинетические характеристики синтеза озона при напряжении: 1 - 6,0; 2 - 6,5; 3 - 7,0; 4 - 7,5 кВ

Из приведенных характеристик видно, что в озонаторе достигается довольно значительная концентрация озона до 5%.

Экспериментальные данные по кинетике электросинтеза озона были обработаны с применением метода наименьших квадратов по уравнению (IV.2). Данные расчетов приведены в табл. VI.5.

На рис. VI.3 приведены зависимости выхода озона и энергозатрат на производство озона от фактора P/V при частотах 3000–6000 Гц и напряжении 6,5 кВ.

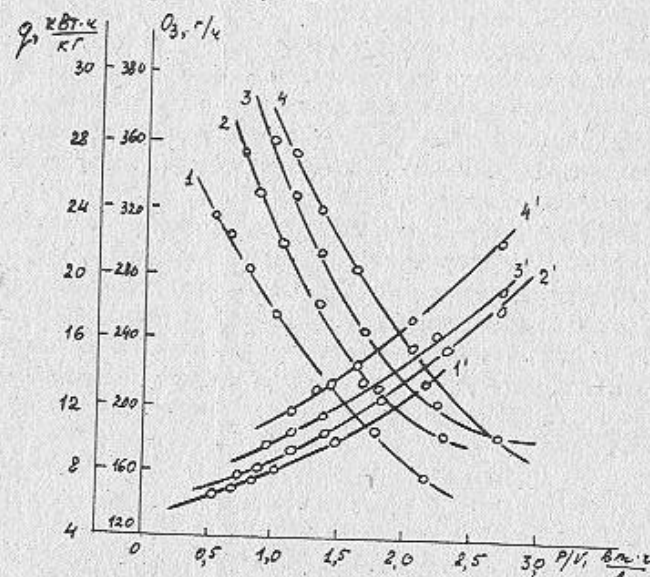


Рис. VI.3. Зависимость производительности (I–4) и затрат энергии (I'–4') от фактора P/V при различных частотах: I, I'– 3000; 2, 2'– 4000; 3, 3'– 5000; 4, 4'– 6000 Гц

На однотрубном озонаторе из нержавеющей стали получены кинетические характеристики при скорости потока кислорода 5–10 м³/ч. При скорости 10 м³/ч, частоте 3000 Гц, напряжении 7,5 кВ, достигается производительность около 500 г/ч, энергозатраты при этом составили 5,5 кВт·ч/кг, при частоте 5000 Гц, напряжении 8 кВ, расходе кислорода 10 м³/ч получена производительность 650 г озона в час, затраты энергии при этом – 6 кВт·ч/кг.

Проведено исследование трехтрубного озонатора, корпус которого изготовлен из дюралюминия, низковольтные электроды – из дюралюминия, подвергнутого анодной пассивации, высоковольтный электрод покрыт эмалью ИС13Ц.

Таблица VI.5

Расчет кинетических данных для различных частот

Частота Гц	Напряжение кВ	$K_0 \cdot \frac{I}{P \cdot V}, \text{ч} \cdot \text{об.} \%$	$K_1 \cdot \frac{I}{P \cdot V}, \text{ч}$	$X_{ст}, \text{об.} \%$	S (дисперсия)	$\Lambda, \frac{г}{кВт \cdot ч}$
Расчет по формуле (IV.2). Случай идеального вытеснения $D=0$						
3000	7,0	$6,75 \pm 0,30$	$1,38 \pm 0,04$	$4,91 \pm 0,05$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	216,0
3000	7,5	$6,95 \pm 0,46$	$1,53 \pm 0,08$	$4,41 \pm 0,07$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	222,4
4000	6,5	$6,78 \pm 0,19$	$1,46 \pm 0,03$	$4,65 \pm 0,03$	$3,84 \cdot 10^{-8}$	216,9
4000	7,0	$6,34 \pm 0,53$	$1,47 \pm 0,10$	$4,32 \pm 0,08$	$2,46 \cdot 10^{-2}$	202,8
5000	6,5	$5,89 \pm 0,63$	$1,37 \pm 0,12$	$4,28 \pm 0,09$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	188,5
5000	7,0	$6,60 \pm 0,86$	$1,78 \pm 0,19$	$3,71 \pm 0,07$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	211,2
6000	6,0	$6,22 \pm 0,62$	$1,41 \pm 0,11$	$4,42 \pm 0,09$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	199,0

Сняты вольт-амперные и кинетические характеристики при частотах 3000, 4000 Гц. Этот озонатор отличается высокой мощностью и производительностью. При частоте 3000 Гц, напряжении 7,0 кВ, расходе кислорода $10 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрации озона 1,3 % достигли производительности 900 г/ч озона, затраты энергии на синтез озона составили - 9 кВт·ч/кг. Полученные данные не относятся к максимально возможной производительности озонатора.

Таким образом, на основе применения эмалей были разработаны полупромышленные озонаторы значительной мощности и производительности, работающие на повышенных частотах, отличающиеся малыми энергозатратами, небольшими габаритами и металлоемкостью, эксплуатационной надежностью.

В обзорной информации [12] представлены данные по современным конструкциям озонаторов. Отмечено, что в современных промышленных генераторах озона затраты энергии на производство озона составляют 10-25 кВт·ч/кг O_3 . Большая часть озонаторов работает на промышленной частоте 50-60 Гц, их удельная производительность по озону обычно не превышает $0,60 \text{ г}/\text{дм}^2$ поверхности электродов, расходы энергии - до 25 кВт·ч/кг O_3 .

Для сравнения приведем характеристики отечественных и зарубежных озонаторов, работающих на низких и повышенных частотах (табл. VI.6).

Из приведенных данных следует, что озонаторы с эмалированными электродами обладают существенными преимуществами по сравнению с современными промышленными. Их удельная производительность составляет 50-60 г/ч на 1 дм^2 поверхности электродов, энергозатраты - 5-8 кВт·ч/кг, что в 5-10 раз превышает производительность лучших высокочастотных озонаторов и почти в 50-100 раз выше производительности отечественных и зарубежных озонаторов, работающих на частоте 50 Гц, а энергозатраты для них значительно ниже. Другими важными преимуществами озонаторов являются простота конструкции, малые габариты, малая металлоемкость. Вес такой установки при одинаковой производительности в десятки раз меньше низкочастотной установки.

Таблица VI.6
Технические данные отечественных и зарубежных озонаторов

Тип озонатора	Производительность по озону $\frac{\text{г}}{\text{ч}}$	Концентрация озона $\frac{\text{мг}}{\text{л}}$	Напряжение кВ	Частота тока Гц	Мощность кВт	Масса кг	Удельные энергозатраты на электролиз озона $\frac{\text{кВт} \cdot \text{ч}}{\text{кг}}$	Удельная производительность $\frac{\text{г}}{\text{ч} \cdot \text{дм}^2}$	Выход озона на единицу массы $\frac{\text{г}}{\text{кг}}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ОЗОН-2М	30	30	20	50	0,6	170	20	-	0,18
ОП-121	1600	20	16	50	22,0	1050	22	0,52	0,95
(121 трубка)									
ПТ-510	8000	-	18	50	140,0	5370	18	0,78	1,36
(510 трубок)									
ШГО-16	16000	30	15	1000	253,0	4000	16	-	4,0
Моноблок-76	2016	18	20	1000	25,0	3000	12	1,62	0,67
Шауэи-7500	8300	20	20	50	160,0	3200	14	0,78	2,59
(558 трубок)									
Сео-П	2800	30	20	1500	300,0	3000	13	-	9,33

Продолжение табл. VI.6

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Озонаторы фирмы "Велсбах" США									
C-85 (85 трубок)	950	-	15	60-80	17,0	-	17-18	0,67	-
204 (204 трубки)	2270	20	15	60-80	40,8	2900	17-18	-	0,78
Озонаторы с эмалированными электродами, США									
Пат. №3903426 (2 ячейки)	90	25	12	2000	1,0	-	12	5,4	-
Пат. №4016060 (2 ячейки)	450	14	6	10000	0,99	-	2,2	23,2	-
Озонаторы МГУ									
Озонатор высокочас- тотный (однотруб- ный) [16. гл. II]	490	30	7	3000	2,6	25	5,3	58,0	19,6
Высокочас- тотный трубчатый 140 (авто- ры Е.М. Емельянов и др.) [15. гл. II]	140	40	7	1500	0,7	-	5,0	16,0	-

Продолжение табл. VI.6

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Озонатор Дзержинского филиала ЛенНИИХиммаш									
ОПЧ-61	5000	12,5	12,0	2400	90	1876	13	-	2,7
61 озонир. элемент	(из воздуха) 10000 (из кислорода)	20,0	12,0	2400	90	1876	13	-	5,4

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов Ю.В., Вендилло В.П., Вобликова В.А. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им.Д.И.Менделеева. 1977. Т. 22, № 1, С. 113.
2. Филиппов Ю.В., Вендилло В.П., Вобликова В.А., Окс Н.А., Еськов А.С., Шаброва Е.А. // Тез. II Межвуз. конф. по озону. М.; 1977. С. 25.
3. Вобликова В.А., Филиппов Ю.В., Вендилло В.П. // Тез. Всесоюз. семинара по химии озона. Тбилиси; 1981. С.46.
4. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А. Высокочастотные озонаторы с эмалированными электродами. // Экспресс-информация. Отечественный опыт. Сер. ХИ-1. М.; 1984, № 6. С. 4.
5. Вобликова В.А., Филиппов Ю.В., Вендилло В.П., Еськов А.С., Шаброва Е.А., Акулова Г.И. // Журн. физ. хим. 1980. Т. 54. С. 1043.
6. Еськов А.С., Шаброва Е.А., Олейник М.И. и др. // Тез. Всесоюз. науч.-техн. совещ. "Коррозионностойкие защитные покрытия в химическом машиностроении". М.; 1980. С. 20.
7. Стекла: Справочник. М.; 1973.
8. Можеева А.А., Еськов А.С., Шаброва Е.А. // Тез. Всесоюз. науч.-техн. совещ. "Коррозионностойкие защитные покрытия в химическом машиностроении". М.; 1980. С. 15.
9. Шаброва Е.А., Акулова Г.И., Юрченко Н.Н. и др. // Тез. Всесоюз. науч.-техн. совещ. "Коррозионностойкие защитные покрытия в химическом машиностроении". М.; 1980. С. 33.
10. Вобликова В.А., Филиппов Ю.В., Вендилло В.П. // Журн. физ. хим. 1980. Т. 54. С. 2485.
11. Вобликова В.А., Филиппов Ю.В., Вендилло В.П. и др. // Тез. Всесоюз. семинара по химии озона. Тбилиси. 1981. С. 43.
12. Баранов С.С., Орлов А.А., Семенов В.И. и др. Современные конструкции озонаторов. Обзорная информация. Сер. ХИ-1. М.; 1985. С. 36.

Глава VII. ИСТОЧНИКИ ПИТАНИЯ ОЗОНАТОРОВ

I. Общие сведения об источниках питания озонаторов

В настоящее время практическое применение находят озонаторы промышленной частоты (50 Гц) и высокочастотные озонаторы с рабочей частотой 1000 Гц и более. Источник питания озонатора получает энергию от однофазной или трехфазной сети переменного тока частотой 50 Гц с напряжением 220 или 380 В, преобразуя ее с помощью высоковольтного трансформатора в электрическую энергию другого напряжения величиной 8-30 кВ. Для плавного изменения напряжения на электродах озонатора источник питания снабжен регулятором напряжения. Если рабочая частота озонатора отличается от промышленной, то источник питания содержит еще и преобразователь частоты.

Озонатор, как приемник электрической энергии, имеет ряд особенностей, которые отличают его от других потребителей переменного тока: его электрический режим подвержен влиянию различных электрических и физико-химических параметров (температуры и скорости исходного газа, его давления, состава, влажности и т.д.). Сложный характер совокупного воздействия целого ряда параметров на электрический режим озонатора приводит к чисто случайному характеру изменения нагрузки, а следовательно, и потребляемой озонатором мощности в широких пределах. В зависимости от технологического процесса концентрация озона на выходе озонатора должна либо быть неизменной, либо изменяться по заданной программе, что требует плавного, быстродействующего и автоматического изменения таких электрических параметров, как напряжение и частота, от которых зависит производительность озонатора, т.е. требует автоматизированных источников питания.

Разработка автоматизированных источников питания озонаторов требует комплексного решения целого ряда задач. В настоящее время в нашей стране разрабатывается широкий ассортимент озонаторов промышленной и повышенной частоты для различных технологических процессов. Все это вызывает необходимость иметь несколько вариантов источников питания озонаторов промышленной и повышенной частоты, позволяющих повысить производительность озонаторных установок, улучшить качество их работы и полностью автоматизировать процесс электролиза озона.

Источник питания, являясь неотъемлемой частью озонаторной установки, существенно влияет не ее стоимость, надежность и эксплуатационные характеристики. Обеспечение устойчивой работы всей озонаторной установки во многом зависит от источника питания, поэтому надежность является основным требованием, предъявляемым к источнику питания озонатора.

Следующее требование – обеспечение максимального разрядного тока и разрядной мощности (т.е. максимальной производительности конкретного озонатора). Это, в первую очередь, зависит от частоты и величины питающего напряжения. Производительность озонатора зависит от количества энергии, поступающей от источника питания в зону разряда, а последняя зависит не только от частоты и амплитуды, но и от формы питающего озонатор напряжения [1].

Использование импульсного напряжения с крутым фронтом для питания озонаторов является перспективным [2, 3], так как превышение импульсной электрической прочности разрядного промежутка над его прочностью при синусоидальном напряжении позволяет увеличить амплитуду питающего напряжения, от которой зависит производительность озонатора. Следовательно необходимо ориентироваться на источники питания с импульсной формой выходного напряжения.

Создание в последние годы новых высокопроизводительных высокочастотных озонаторов потребовало разработки новых высокочастотных источников питания. Наиболее перспективными источниками питания озонаторов на повышенной частоте являются тиристорные преобразователи частоты, которые по технико-экономическим и эксплуатационным показателям превосходят другие типы преобразователей электрической энергии. Эти преобразователи имеют более совершенный алгоритм управления, схемное решение и конструкцию. Эксплуатация тиристорных преобразователей частоты в составе различных электротехнических установок подтверждает их высокие технико-экономические показатели и подтверждают их широкие возможности при использовании полупроводниковых и стандартных логических элементов в их системе управления.

В настоящее время прилагается много усилий для совершенствования источников питания озонаторов, направленных на повышение их надежности и коэффициента полезного действия. Естественно, что каждый конкретный экземпляр озонатора в зависимости от назначения и характера технологического процесса, может предъявлять свои требования к источнику питания. Помимо названных проблем имеется

ряд проблем специфичных, находящихся на различных стадиях разработки. Сюда относится создание системы автоматического регулирования напряжения на электродах озонатора по заданной программе и улучшение энергетических показателей. Улучшение энергетических характеристик можно получить только при наличии оптимизированной системы "озонатор-источник питания", позволяющей осуществлять регулируемое изменение электрических параметров озонатора с помощью источника питания. Поскольку озонатор и источник питания представляет собой единую систему, разработку или выбор источников питания целесообразно проводить с учетом параметров конкретного озонатора и конкретных требований к степени автоматизации процесса электросинтеза озона.

В настоящее время четко определились тенденции развития и совершенствования источников питания озонаторов на основе общего прогресса полупроводниковых приборов, введения в схемы стандартных логических элементов автоматики, расширения диапазона рабочих частот, использования рациональных электрических схем.

2. Существующие источники питания озонаторов

Питание озонаторов малой и средней производительности осуществляется чаще всего от однофазного источника синусоидального переменного тока промышленной частоты. При этом производительность озонатора регулируется изменением величины напряжения, подаваемого на первичную обмотку высоковольтного трансформатора, ко вторичной обмотке подключен озонатор. Источники питания озонаторов промышленной частоты наиболее простые и включают в себя согласующий высоковольтный трансформатор и регулятор напряжения. В качестве регуляторов напряжения практическое применение находят реостатные регуляторы, автотрансформаторы как со ступенчатым, так и с плавным изменением выходного напряжения, бесконтактные индукционные регуляторы, а в последние годы – быстродействующие тиристорные и магнитно-тиристорные регуляторы переменного напряжения [4].

Использование реостатных регуляторов напряжения значительно снижает КПД источника питания, но несмотря на это до сих пор в качестве регуляторов переменного напряжения в озонаторных установках применяются регулируемые активные сопротивления, за счет которых формируется падающая внешняя характеристика источника

питания. Хотя регуляторы такого типа просты и удобны в эксплуатации, имеют меньшую стоимость по сравнению с другими регуляторами, их применение может быть оправдано только при небольшой потребляемой мощности и неглубоком регулировании. Более рациональным является использование для регулирования напряжения автотрансформаторов, однако их недостаточная надежность из-за наличия скользящего контакта и сравнительная трудность автоматизации такого регулятора сдерживает его применение в озонаторных установках.

Озонаторы промышленной частоты большой производительности питаются от трехфазной сети переменного тока. В качестве регуляторов переменного напряжения при этом практическое применение находят индукционные регуляторы, представляющие собой заторможенную асинхронную машину с фазным ротором. Индукционный регулятор имеет большие габариты и вес и большую инерционность, а взаимодействие токов его ротора с магнитным полем статора создает в индукционном регуляторе значительный вращающий момент, что связано с усложнением поворотного устройства ротора и затрудняет автоматизацию регулирования напряжения на электродах озонатора.

Регуляторы напряжения источников питания большой мощности имеют значительный вес и габариты. В последние годы во многих отраслях промышленности находят широкое применение более экономичные бесконтактные тиристорные и магнитно-тиристорные регуляторы переменного напряжения с хорошими динамическими характеристиками, позволяющие легко автоматизировать процесс регулирования напряжения на электродах озонатора. Тиристорный регулятор содержит два встречно-параллельно включенных тиристора, каждый из которых работает в тот полупериод питающего напряжения, когда напряжение на его аноде положительно. Регулирование напряжения осуществляется за счет изменения длительности проводящего состояния тиристоров. Включение тиристоров осуществляется в моменты времени, определяемые углом регулирования α , а включение каждого из тиристоров происходит при уменьшении тока в нем до нуля. Равенство углов регулирования тиристоров α_1 и α_2 в каждом полупериоде обеспечивает симметрию кривой напряжения на нагрузке. При изменении величины угла регулирования α , т.е. длительности открытого состояния тиристоров, изменяется величина действующего значения напряжения на нагрузке. Это так называемое

фазовое регулирование, при котором форма напряжения на выходе отличается от синусоидальной. Изменение угла регулирования тиристоров α осуществляется специальным блоком управления, к которому предъявляются жесткие требования по симметрии моментов включения тиристоров в каждом полупериоде. Несимметрия углов регулирования не должна превышать одного градуса, иначе полуволны переменного напряжения будут неодинаковыми, что приведет к появлению постоянной составляющей на выходе регулятора и насыщению высоковольтного трансформатора. При работе тиристорного регулятора, включенного последовательно с трансформатором, во время коммутации тиристоров в электрической цепи протекают сложные переходные процессы и возникают резонансные явления на основной частоте и высших гармониках. Это обстоятельство может привести к перенапряжениям на отдельных элементах электрической цепи, в частности, на первичной обмотке высоковольтного трансформатора, и вызвать нарушение нормальной работы озонатора. Особенность работы тиристорного регулятора переменного напряжения на озонаторную нагрузку рассмотрена в [4]. Там же рассмотрены особенности протекания переходных процессов в системе "тиристорный регулятор переменного напряжения - озонатор" при различных соотношениях параметров элементов системы.

Магнитно-тиристорный регулятор переменного напряжения [5] осуществляет фазовое регулирование и позволяет плавно и бесконтактно изменять напряжение на первичной обмотке трансформатора в пределах 20-100% от нормального. Особенностью магнитно-тиристорного регулятора является то, что его выходное напряжение практически не содержит постоянной составляющей и четных гармоник даже при несимметричном управлении тиристорами. При использовании магнитно-тиристорного регулятора не требуется строгой симметрии управляющих импульсов и могут быть использованы более простые схемы блока управления тиристорами. По сравнению с тиристорными, магнитно-тиристорный регулятор имеет несколько большие габариты и вес из-за наличия дросселей, но более надежен в работе. Даже при выходе из строя одного из тиристоров регулятор не утрачивает своих регулирующих свойств, а на половину сохраняет их. В диагонали моста магнитно-тиристорного регулятора протекает постоянный ток, что дает возможность при автоматизации процесса регулирования вводить без дополнительных выпрямителей обратную связь по току нагрузки.

При экспериментальной проверке работы тиристорного регулятора на озонаторную нагрузку установлено, что изменение формы питающего озонатор напряжения при фазовом регулировании приводит к изменению производительности озонатора. При изменении угла регулирования тиристоров α в диапазоне от шестидесяти до ста градусов, т.е. при неполноты открытых тиристорах, наблюдается увеличение потребляемой активной мощности, а следовательно, и производительности озонатора на 15-20%. Увеличение производительности происходит за счет увеличения амплитуды напряжения на вторичной обмотке высоковольтного трансформатора благодаря импульсному характеру протекания тока через первичную обмотку высоковольтного трансформатора. При этом длительность протекания тока в течение полупериода меньше, чем величина ($180^\circ - \alpha$), соответствующая времени открытого состояния тиристоров [6]. Точная величина угла регулирования, соответствующего максимальной производительности, зависит от соотношения параметров озонатора и высоковольтного трансформатора. Таким образом, использование тиристорного и магнитно-тиристорного регуляторов переменного напряжения в источнике питания озонатора позволяет без увеличения частоты питающего озонатор напряжения, а только за счет изменения его формы путем подбора в каждом конкретном случае оптимального значения угла регулирования тиристоров α увеличить производительность озонатора.

При использовании в качестве источника питания озонатора тиристорных преобразователей частоты со звеном постоянного тока возникает задача регулирования выпрямленного напряжения. Поскольку при работе на озонатор не требуется глубокого регулирования напряжения (ниже напряжения горения разряда в озонаторе), то для этих целей может быть использован простой и надежный в работе регулируемый выпрямитель трехфазного переменного тока, принципиальная электрическая схема которого приведена на рис. VII.1. Выпрямитель состоит из трех неуправляемых диодов $VD1 \div VD3$, трех тиристоров $VS1 \div VS3$, блока управления тиристорами, фильтрующих дросселя $Dp1$, и конденсатора $C2$. Величина выпрямленного напряжения измеряется вольтметром V и может регулироваться изменением угла регулирования тиристоров α путем изменения величины сопротивления резистора $R7$ блока управления. Диапазон регулирования выпрямленного напряжения составляет от

25 до 100%. Отсутствие магнитных элементов в схеме позволяет использовать одну и ту же схему с линейным напряжением 220 или 380 В. Схема нечувствительна к чередованию фаз сети и не требует отдельного источника питания для блока управления тиристорами. Блок управления выполнен на гибридном пороговом тиристоре типа КУ106 и работает следующим образом.

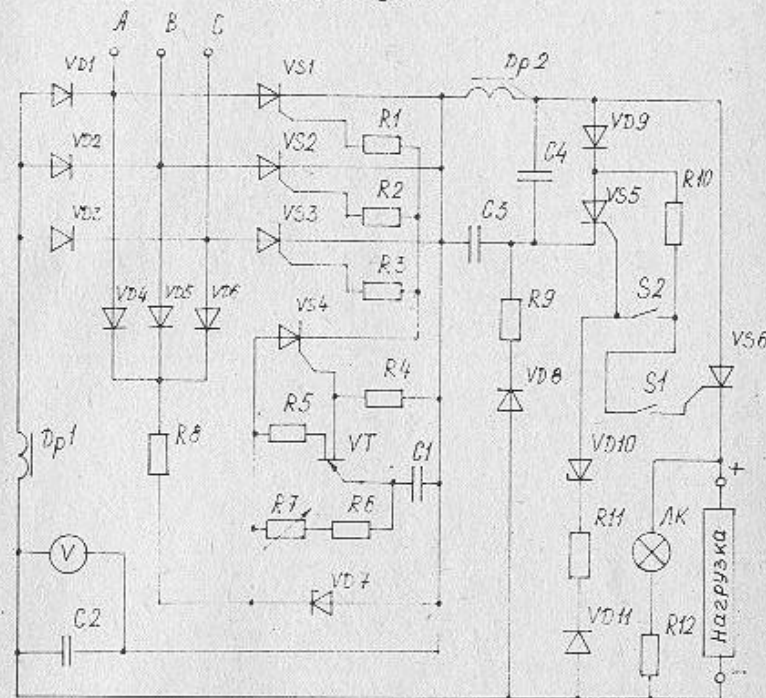


Рис. VII.1. Регулируемый выпрямитель трехфазного тока.

Диодами $VD4 \div VD6$ напряжение сети выпрямляется и стабилизатором $VD7$ ограничивается на уровне 15 вольт относительно катодов тиристоров $VS1 \div VS3$. Это стабилизированное напряжение и является источником питания блока управления. Угол регулирования тиристоров α зависит от времени заряда конденсатора $C1$ до напряжения переключения однопереходного транзистора VT и регулируется изменением величины сопротивления резистора $R7$. При включении однопереходного транзистора, конденсатор $C1$ разряжается на резистор $R4$. Импульс напряжения, образующийся на резисторе $R4$ при

разряде конденсатора $C1$, включает тиристор $VS4$. После включения тиристора $VS4$ через резисторы $R1 + R3$ на управляющие электроды тиристоров $VS1 + VS3$ поступает сигнал на включение. Включится тот тиристор, у которого в момент подачи управляющего сигнала будет наибольшее анодное напряжение. Параметры элементов блока управления $C1$, $R6$ и $R7$ подбираются таким образом, чтобы угол регулирования тиристоров не превышал 120° , иначе тиристор следующей фазы откроется в начале полупериода и величина выпрямленного напряжения достигнет максимума, т.е. регулирования напряжения не будет.

Для увеличения надежности работы и для защиты тиристоров от перегрузок регулируемый выпрямитель содержит электронное устройство защиты [7]. Оно включает следующие элементы: дроссель $Dp2$, конденсаторы $C3$ и $C4$, диоды $VD8 + VD11$, резисторы $R9 + R11$ и два тиристора $VS5$ и $VS6$. Работает устройство защиты следующим образом. При нормальной работе конденсаторы $C3$ и $C4$ через резистор $R9$ и диод $VD8$ заряжены до величины выпрямленного напряжения. При коротком замыкании в цепи нагрузки конденсатор $C4$, являющийся датчиком короткого замыкания, разряжается по цепи: тиристор $VS6$, нагрузка, диод $VD11$, резистор $R11$, стабилитрон $VD10$ на управляющий электрод тиристора $VS5$. При этом тиристор $VS5$ включается, и предварительно заряженный конденсатор $C3$ разряжается через открытый тиристор $VS5$ и диод $VD9$ на дроссель $Dp2$, понижая при этом потенциал анода тиристора $VS6$, и последний выключается, отключая нагрузку от источника постоянного тока. Кнопки $S1$ и $S2$ служат для ручного включения и отключения нагрузки от источника постоянного тока, о чем свидетельствует красная сигнальная лампа ЛК.

Известно, что производительность озонаторов растет с увеличением частоты, питающего озонатор напряжения. С ростом рабочей частоты, растут и затраты, связанные с преобразованием промышленной частоты, что требует применения сравнительно сложных преобразователей. В то же время незначительное увеличение частоты питающего озонатор напряжения до 100–200 Гц позволяет заметно увеличить их производительность, уменьшить габариты и вес источника питания, а следовательно, и всей озонаторной установки. Наиболее целесообразно при разработке источников питания озонаторов на указанный диапазон частот использовать замечательные свойства трехфазной системы переменного тока, позволяющей легко реализо-

вать увеличение частоты в два-три раза. С появлением тиристоров широкий размах получили работы по созданию и вводу в эксплуатацию тиристорных преобразователей частоты с непосредственной связью и естественной коммутацией тока в тиристорах [8]. В таких преобразователях частота сети непосредственно преобразуется в другую частоту без промежуточного преобразования переменного тока в постоянный. Управление таких преобразователей частоты осуществляется от блока управления, синхронизированного с питающей сетью. Импульсы управления с выхода блока управления подаются на управляющие электроды тиристоров преобразователя в соответствии с требуемым законом управления, что и обуславливает выходные характеристики преобразователя.

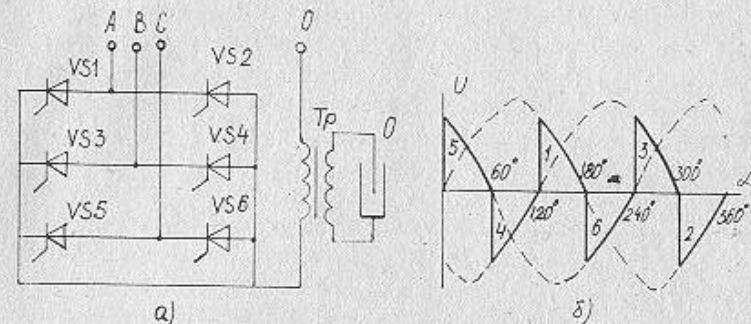


Рис. VII.2. Тиристорный преобразователь частоты 50/150 Гц

На рис. VII.2. представлена принципиальная электрическая схема источника питания повышенной частоты, предназначенного для питания судовых озонаторов [9]. Источник питания позволяет получить от трехфазной сети переменного тока промышленной частоты на выходе высоковольтного трансформатора напряжение с частотой 150 Гц. Источник представляет собой статический трехфазно-однофазный тиристорный преобразователь частоты 50/150 Гц с непосредственной связью. Преобразователь состоит из шести тиристоров $VS1 + VS6$. Однофазный высоковольтный трансформатор включается между общей точкой соединения катодов тиристоров $VS1$, $VS3$ и $VS5$ и анодов тиристоров $VS2$, $VS4$ и $VS6$ и нулевым проводом трехфазной питающей сети. Работа схемы поясняется с помощью рис. VII.2б, на котором показана форма напряжения утроен-

ной частоты для случая активной нагрузки. При включении тиристора $VS1$ в момент, соответствующий углу регулирования $\alpha = 120^\circ$, считая с момента перехода положительной полуволны напряжения фазы А через нуль, в нагрузку появляется положительный импульс напряжения, а при угле $\alpha = 180^\circ$ импульс исчезнет, т.к. тиристор $VS1$ выключается при переходе напряжения фазы А через нуль. В этот момент можно включить тиристор $VS6$, при работе которого на нагрузке появится такой же импульс напряжения противоположной полярности. Затем последовательно включаются тиристоры $VS3$, $VS2$, $VS5$ и $VS4$, после чего цикл работы повторяется. В результате такой последовательности включения тириستоров на нагрузке появляется однофазное напряжение с частотой втрое большей частоты питающего напряжения. Угол включения тиристоров не должен быть меньше 120° , считая от начала каждой полуволны синусоиды, так как это повлечет за собой междофазное короткое замыкание.

В тех случаях когда нулевой провод трехфазного генератора переменного тока нельзя использовать возникает задача разработки преобразователя, способного работать без использования нулевого провода. Принципиальная электрическая схема такого преобразователя приведена на рис. VII.3. Преобразователь представляет собой статический трехфазно-однофазный тиристорный преобразователь частоты 50/100 Гц. В силовой блок преобразователя входят четыре тиристора $VS1$ – $VS4$, включенных встречно-параллельно по два тиристора в фазу А и фазу В. Между общей точкой тиристоров и фазой С включен высоковольтный трансформатор.

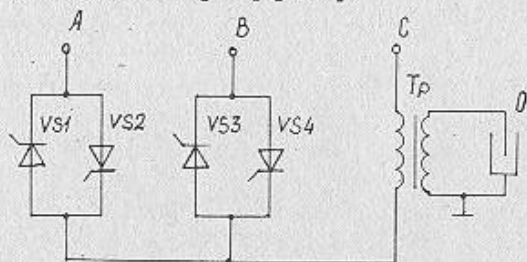


Рис. VII.3. Тиристорный преобразователь частоты 50/100 Гц

Работа тиристорного преобразователя частоты 50/150 Гц хорошо сочетается с высоковольтным трансформатором НОМ-10, у которого первичная обмотка рассчитана на напряжение 100 В, а работа пре-

образователя 50/100 Гц хорошо сочетается с трансформатором типа ОМ-220, которые используются в судовых озонаторных установках. Оба преобразователя работают при фиксированном угле регулирования тиристоров $\alpha = 120^\circ$, т.е. при неизменной частоте и амплитуде выходного напряжения. При изменении угла регулирования тиристоров в пределах от 120° до 180° можно изменять амплитуду импульсов выходного напряжения, а, следовательно, и концентрацию озона на выходе озонатора, но в этом случае блок управления должен иметь фазосдвигающее устройство импульсов управления, поступающих на тиристоры.

При наличии трехфазной сети переменного тока частотой 400 Гц (например, в авиации) с использованием простых и надежных схем, представленных на рисунках VII.2. и VII.3 можно изготовить статический трехфазно-однофазный преобразователь частоты для питания озонаторов с частотой выходного напряжения 800 и 1200 Гц.

Наиболее перспективными источниками питания высокочастотных озонаторов, рабочая частота которых составляет сотни и тысячи герц, являются тиристорные преобразователи частоты со звеном постоянного тока и полупроводниковыми системами управления, позволяющими автоматизировать процесс электросинтеза озона. Тиристорные преобразователи частоты достаточно разработаны для других отраслей [10] и этот опыт в последнее время используется при разработке источников питания, предназначенных для питания высокочастотных озонаторов [11]. Однако, несмотря на имеющиеся хорошие разработки [12, 13] внедрение высокоэффективных высокочастотных озонаторов идет с большим трудом из-за ненадежности высокочастотных источников питания. Имея значительные преимущества, тиристорные преобразователи частоты имеют и свои недостатки, основными из которых является сравнительная сложность схем и систем управления, а также трудность согласования источника питания с нагрузкой. Все это требует высококвалифицированного обслуживающего персонала, которого явно не хватает на озонаторных станциях, и это обстоятельство часто является причиной отказа от практического использования высокочастотных озонаторов.

На рис. VII.4. приводится схема разработанного для питания озонатора [14] сравнительно простого импульсного источника питания, который прошел производственные испытания и может быть рекомендован в качестве источника питания высокочастотных озонаторов средней мощности (до 3 кВт) с рабочей частотой до 2–2,5 кГц.

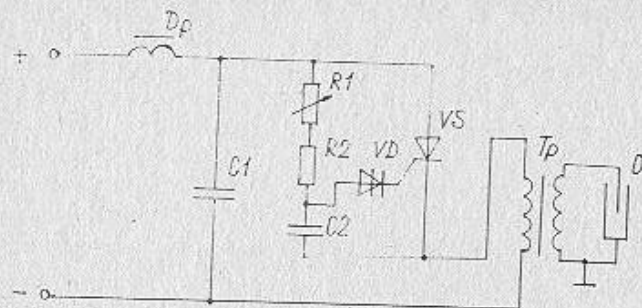


Рис. VII.4. Импульсный источник питания озонатора

Источник представляет собой преобразователь частоты со звеном постоянного тока и включает в себя регулируемый выпрямитель трехфазного переменного тока промышленной частоты, тиристорный прерыватель постоянного тока, накопительный конденсатор и высоковольтный трансформатор. Регулируемый выпрямитель и блок защиты собраны по схеме, представленной на рис. VII.1.

После выпрямителя и блока защиты к источнику постоянного тока последовательно с дросселем D_p и тиристором VS включена первичная обмотка высоковольтного трансформатора T_p , ко вторичной обмотке которого подключен озонатор O . За дросселем D_p к источнику постоянного тока включен конденсатор $C1$. Тиристорный прерыватель состоит из высокочастотного тиристора $V5$ типа ТЧ-63 и блока управления тиристором, в который входят резисторы $R1$ и $R2$, конденсатор $C2$ и диодный тиристор VD . Управление тиристором VS осуществляется его анодным напряжением. Выпрямленное напряжение через дроссель D_p и первичную обмотку высоковольтного трансформатора поступает на закрытый тиристор VS . При этом через резисторы $R1$ и $R2$ начинается заряд конденсатора блока управления $C2$ с постоянной времени заряда $\tau = (R1 + R2) \cdot C2$. Одновременно через дроссель D_p заряжается конденсатор $C1$, время заряда которого гораздо меньше, чем время заряда конденсатора $C2$. Как только напряжение на конденсаторе $C2$ будет равно напряжению переключения диодного тиристора VD , последний включается, и конденсатор $C2$ разряжается на управляющий электрод тиристора VS , включая последний. При включении тиристора VS предварительно заряженный конденсатор $C1$ разряжается через первичную обмотку высоковольтного трансформатора T_p .

При появлении импульса разрядного тока в первичной обмотке трансформатора, в его вторичной обмотке индуцируется импульс высокого напряжения, под действием которого между электродами озонатора возникает электрический разряд. После окончания разряда ток в озонаторе прекращается. Резкое прекращение тока по закону Ленца вызывает появление импульса напряжения обратной полярности на первичной обмотке высоковольтного трансформатора, а следовательно, и на тиристоре VS , и тиристор выключается. После выключения тиристора VS выпрямленное напряжение оказывается приложенным к тиристору, и процессы в цепи повторяются. Частота следования импульсов тока через первичную обмотку высоковольтного трансформатора зависит от времени заряда конденсатора $C2$ до напряжения переключения диодного тиристора VD и может регулироваться за счет изменения величины сопротивления резистора $R1$, а амплитуда высоковольтных импульсов зависит от величины выпрямленного напряжения. Таким образом, производительность озонатора может регулироваться за счет изменения частоты следования импульсов и величины выпрямленного напряжения. Возможность изменения амплитуды и частоты на выходе источника питания позволяет осуществлять гибкое и глубокое регулирование концентрации озона на выходе озонатора. Повысить надежность регулирования можно путем использования регулятора концентрации озона описанного в [15], позволяющего осуществить частотную модуляцию импульсов управления тиристорами преобразователя частоты и автоматически поддерживать концентрацию озона на выходе озонатора на заданном уровне.

Анализ существующих высокочастотных источников питания озонаторов показал, что основной причиной неустойчивой работы тиристорных преобразователей частоты на озонаторную нагрузку является то, что озонатор как нелинейная емкостная нагрузка является причиной возникновения нежелательных резонансных явлений, возникающих в силовой цепи преобразователя. Наиболее целесообразно источник питания озонатора проектировать таким образом, чтобы рабочая частота преобразователя была равна резонансной частоте колебательного контура образованного емкостью электродов озонатора и индуктивностью вторичной обмотки высоковольтного трансформатора, т.е. когда источник питания обеспечивает работу озонатора в резонансном режиме. При этом обеспечивается наиболее оптимальные условия передачи энергии от источника питания к озонатору и наиболее эффективная работа озонатора. Так как резонансная частота

этого контура в процессе работы не остается постоянной и изменяется произвольно, целесообразно в схему преобразователя частоты ввести устройство, которое следило бы за резонансной частотой этого контура и управляло тиристорным преобразователем в такт с этой частотой.

На рис. VII.5 показана схема простого и надежного в работе высокочастотного источника питания озонатора, обеспечивающего резонансный режим работы озонатора. Для обеспечения резонансного режима работы во вторичную обмотку высоковольтного трансформатора последовательно с озонатором включен датчик резонансной частоты, в качестве которого могут быть использованы применяемые в промышленном электроприводе датчики нулевого значения тока в цепи нагрузки или дополнительная обмотка высоковольтного трансформатора.

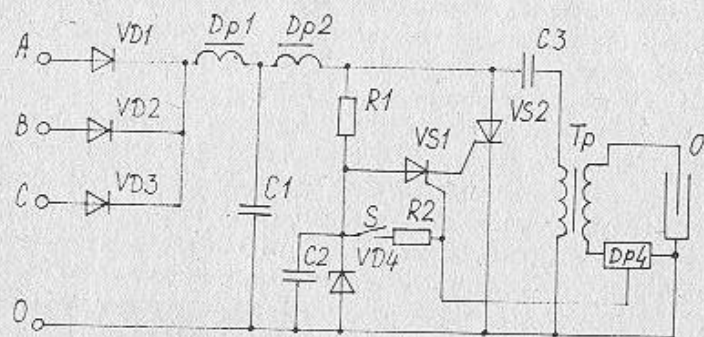


Рис. VII.5. Резонансный источник питания озонатора

Источник питания включает в себя трехфазный однополупериодный выпрямитель из диодов $VD1 + VD3$. Для сглаживания пульсаций на выходе выпрямителя подключен электрический фильтр, содержащий дроссель $Dp1$ и конденсатор фильтра $C1$. На выходе выпрямителя через дроссель $Dp2$ подключен тиристор $VS2$ анодом к плюсу, а катодом к минусу выпрямителя. Параллельно тиристорам через конденсатор $C2$ подключена первичная обмотка высоковольтного трансформатора Tr , ко вторичной обмотке которого последовательно с датчиком резонансной частоты $Dp4$ подключен озонатор O . Система управления тиристором $VS2$ включает в себя времязадающую

цепочку, содержащую резистор $R1$ и конденсатор $C2$, стабилитрон $VD4$ и выполняющий функции управляемого переключающегося элемента маломощный тиристор $VS1$, на управляющий электрод которого подается сигнал с выхода датчика резонансной частоты.

При появлении напряжения на выходе выпрямителя через первичную обмотку высоковольтного трансформатора заряжается конденсатор $C3$ до величины выпрямленного напряжения. Одновременно через резистор $R1$ конденсатор $C2$ заряжается до величины напряжения стабилизации стабилитрона $VD4$ (10-12 вольт). При нажатии кнопки "S" в цепи управления тиристора $VS1$ появляется импульс тока, тиристор $VS1$ включается и предварительно заряженный конденсатор $C2$ разряжается на управляющий электрод тиристора $VS2$, включая последний. При включении тиристора $VS2$ конденсатор $C3$ разряжается через первичную обмотку высоковольтного трансформатора, вызывая появление в его вторичной обмотке высоковольтного импульса, под действием которого в озонаторе возникает электрический разряд и идет процесс электросинтеза озона. Благодаря наличию дросселя $Dp2$ и малой величине постоянной времени разряда конденсатора $C3$ ток от выпрямителя через тиристор $VS2$ за время разряда конденсатора $C3$ не успевает увеличиться до величины его тока удержания. При разряде конденсатора $C3$ ток через тиристор $VS2$ уменьшается от максимального (в момент включения тиристора $VS2$) практически до нуля. Как только ток разряда конденсатора $C3$ станет меньше величины тока удержания тиристора $VS2$ последний выключается и разность потенциалов между его анодом и катодом вновь становится равной величине выпрямленного напряжения и вновь начинается заряд конденсаторов $C2$ и $C3$.

После появления во вторичной обмотке трансформатора высоковольтного импульса в выходном контуре возникают электрические колебания с частотой, определяемой индуктивностью вторичной обмотки высоковольтного трансформатора и емкостью электродов озонатора. Изменение резонансной частоты этого контура в процессе работы приводит к изменению момента перехода тока этого контура через нулевое значение, что фиксируется датчиком резонансной частоты, на выходе которого появляется импульс напряжения, включающий тиристор $VS1$. Включение тиристора $VS1$ приводит к включению силового тиристора $VS2$ и очередному разряду конденсатора $C3$ через первичную обмотку высоковольтного трансформатора, т.е.

к очередной передаче энергии от источника питания в выходной колебательный контур, содержащий озонатор. Таким образом автоматически поддерживается передача энергии из первичной цепи высоковольтного трансформатора во вторичную в такт с резонансной частотой колебательного контура, содержащего озонатор, и благодаря этому обеспечивается эффективная работа озонатора и устойчивая работа источника питания. Особенностью источника питания является то, что момент потребления энергии из сети и момент выделения ее в нагрузку разделены во времени, что обеспечивает высокую надежность в работе и определяет энергетические характеристики источника питания. При отсутствии сети трехфазного переменного тока источник питания может работать и от однофазной сети без каких-либо переделок. При этом только увеличивается импульсация выпрямленного напряжения. Источник не требует сложной настройки, прост в эксплуатации, а экспериментальная проверка его работы на реальную нагрузку показала высокую надежность в работе.

Разработка в последние годы новых высокопроизводительных высокочастотных озонаторов с эмалевым покрытием электродов, способных работать до 3000 Гц и более, отличающихся большими удельными мощностями электрического разряда, потребовала создания принципиально новых высокочастотных источников питания озонаторов, позволяющих максимально использовать преимущества новых озонаторов. Как уже отмечалось, для питания высокопроизводительных высокочастотных озонаторов целесообразно использовать тиристорные преобразователи частоты, которые имеют неоспоримые преимущества перед другими преобразователями. Анализируя различные схемы тиристорных преобразователей частоты, можно заметить, что наиболее перспективными для работы на повышенных частотах являются преобразователи частоты, выполненные по схеме последовательного инвертора, в которых последовательно с нагрузкой включается коммутирующая емкость. Пульсирующий ток, протекающий через коммутирующую емкость, проходит и через нагрузку, передавая ей энергию. Таким образом, энергия коммутации не накапливается в элементах схемы, что повышает эффективность последовательного инвертора при работе на высоких частотах и в широком диапазоне изменений коэффициента мощности нагрузки. Отсутствие в таких преобразователях узлов принудительной коммутации тиристоров предельно упрощает схему, а, следовательно, и увеличивает надежность работы. Такой преобразователь частоты не боится коротких замыканий в нагрузке

и позволяет реализовать широкий диапазон требований, предъявляемых к источникам питания озонаторов.

Принципиальная электрическая схема источника питания озонатора включающего в себя последовательный инвертор, представлена на рис. VII.6. Источник питания содержит регулируемый трехфазный выпрямитель, выполненный на тиристорах $VS1$, $VS2$, $VS3$ и преобразователь частоты. Преобразователь содержит емкостной делитель выпрямленного напряжения из конденсаторов $C3$, $C4$ и дроссель $Dp2$, а также соединенные последовательно и переключаемые поочередно тиристоры $VS5$, $VS6$. Нагрузка (первичная обмотка высоковольтного трансформатора Tr) включена между средней точкой дросселя $Dp2$ и емкостным делителем.

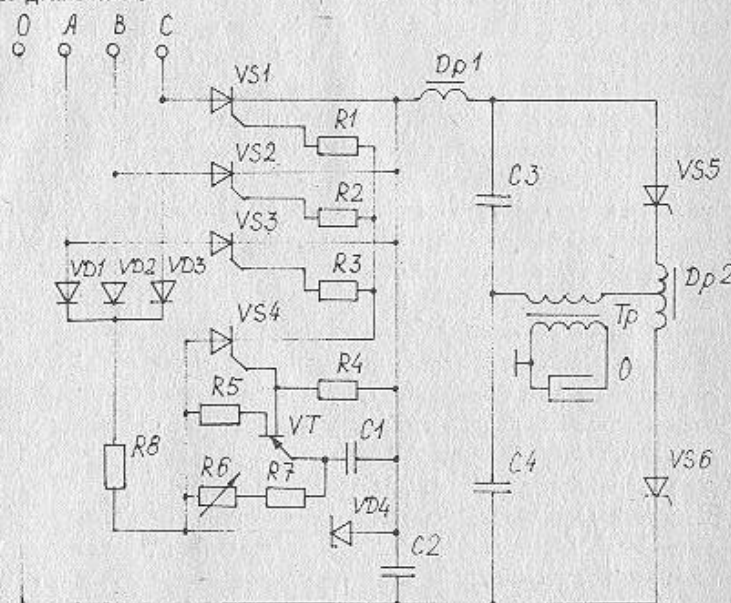


Рис. VII.6. Высокочастотный источник питания озонатора на базе последовательного инвертора

При включении тиристора $VS5$ через первичную обмотку высоковольтного трансформатора протекает ток заряда конденсатора $C4$ и ток разряда конденсатора $C3$. В результате по первичной обмотке трансформатора протекает импульс тока, длительность которого зависит

от резонансной частоты, определяемой индуктивностью и емкостью элементов последовательного контура. Когда ток через нагрузку меняет направление в результате последовательного резонанса, тиристор $VS5$ выключается. В этот момент от блока управления подается импульс на включение тиристора $VS6$, последний включается, и через первичную обмотку высоковольтного трансформатора в противоположном направлении протекает ток заряда конденсатора $C3$ и ток разряда конденсатора $C4$. Таким образом, во вторичной обмотке трансформатора индуцируются двухполярные симметричные импульсы высокого напряжения, подаваемые на электроды озонатора. Подбором параметров элементов последовательного контура можно изменять форму импульсов тока. Чем больше величина индуктивности рассеяния трансформатора и индуктивности дросселя $Dp2$, тем более прямоугольной становится форма кривой тока в нагрузке. Когда условия работы таковы, что форма кривых напряжения и тока в нагрузке квазипрямоугольны, ток в нагрузке равен удвоенному значению тока, потребляемого от источника постоянного тока, а напряжение на нагрузке равно половине напряжения этого источника. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе параметров высоковольтного трансформатора. Параметры элементов схемы преобразователя желательно подбирать таким образом, чтобы собственная резонансная частота последовательного резонансного контура, в который входит первичная обмотка высоковольтного трансформатора, превышала максимальную частоту переключения тириستоров. В этом случае ток нагрузки становится прерывистым и увеличивается схемное время, предоставляемое для выключения тиристоров. Это предотвращает нежелательное одновременное включение обоих тиристоров и увеличивает надежность работы источника питания.

Амплитуда импульсов высокого напряжения, подаваемых на озонатор, может регулироваться за счет изменения величины выпрямленного напряжения путем изменения величины сопротивления резистора $R6$, а частота этих импульсов определяется частотой переключения тиристоров $VS5$ и $VS6$ и регулируется изменением частоты импульсов управления, подаваемых на тиристоры от блока управления.

Рассмотренные выше схемы источников питания озонаторов повышенной частоты имеют хорошие динамические и регулировочные характеристики, отличаются простотой схемного решения и могут быть

использованы на практике. Они позволяют осуществлять быстрое и независимое регулирование основных электрических параметров озонатора — напряжения и частоты. Рассмотренные технические решения позволяют максимально упростить силовой блок и систему управления высокочастотного источника питания, полностью автоматизировать процесс электросинтеза озона и обеспечить надежную работу озонатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salge I., Braumann P. // ISPC-4 4-th Int. Symp. Plasma Chem.: Top. Meet. Interact. Low Press. Plasma Solid. Surfaces, Round Table Therm. Plasma Proc. Zürich, 1979. Conf. Proc. V. 2, Zürich, s. 735-741.
2. Yoshinori Amano. // Trans. Inst. Elec. Eng. Jap. 1978. В 98, N 7. S. 595-600.
3. Масуда Сэнчиги. Пат. 56-121404 (Япония), 1985.
4. Шапиро С.В., Серебряков А.С., Пантелеев В.И. Тиристорные и магнитно-тиристорные агрегаты питания электрофильтров очистки газа. М., 1978.
5. Серебряков А.С., Пантелеев В.И. Авт. св. № 284148, (СССР), 1970.
6. Исследование работы и проектирование системы "тиристорный регулятор-озонатор". Отчет по НИР № госрегистрации 80062462, Горький, 1980.
7. Разуваев Ю.П., Пантелеев В.И. Авт. св. № 720616 (СССР), 1980.
8. Жемерев Г.Г. Тиристорный преобразователи частоты с непосредственной связью. М., 1977.
9. Лисова Р.А., Пантелеева А.К. Источник питания повышенной частоты для судовых озонаторов. Рукопись деп. в ИНФОРМЭЛЕКТРО. Июль 1986, № 249-эт.
10. Беркович Е.И., Ивенский Г.В., Иоффе Ю.С. Тиристорные преобразователи повышенной частоты для электро-технологических установок. Л.; 1983. С. 208.
11. Раев Y // R.G.P. 1975. Т. 84, N 1. P. 13-23.
12. Lowther P. Pat. N 4 027 169 (U.S.), 1977.
13. Gerhard D. (Siemens A.G.) Pat. N P3505577.4 (Bundesrepublik Deutschland), 1985.
14. Разработка и изготовление озонаторной установки для очистки сточных вод и смазочно-охлаждающих жидкостей. Отчет по НИР № госрегистрации 01826037837. Киров, 1983.
15. Пантелеев В.И., Ворожцов Л.Н. Авт. св. № 981953 (СССР), 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Свойства озона	5
1. История открытия озона.....	5
2. Физико-химические свойства.....	6
3. Растворимость	11
4. Адсорбция	14
5. Образование озона	15
6. Разложение озона	25
7. Химические свойства озона	27
8. Токсические свойства озона	34
Литература	36
Глава II. Озонаторы и установка электросинтеза озона.....	44
1. Конструкции озонаторов	44
2. Установка электросинтеза озона	53
Литература	57
Глава III. Электрическая теория озонаторов	59
1. Вольт-амперные характеристики озонаторов	60
2. Теория динамических характеристик озонатора.....	65
3. Электрический ток в озонаторах	77
4. Активная мощность озонаторов	84
5. Коэффициент мощности озонаторов	88
6. Влияние частоты тока на электрические характеристики озонатора	91

7. Электрические характеристики и величина разрядного промежутка	95
8. Зависимость электрических характеристик от давления газа в разрядном промежутке	97
9. Зависимость электрических характеристик от состава газа в разрядном промежутке	101
10. Влияние на электрические характеристики процесса образования озона	104
Литература	110
Глава IV. Кинетика электросинтеза озона	112
1. Кинетика синтеза озона в потоке	112
2. Влияние на электросинтез озона способа соединения нескольких озонаторов	123
3. Влияние на синтез озона длины реакционной зоны озонаторов	126
4. Влияние на синтез озона температуры электродов озонатора	130
5. Зависимость электросинтеза озона от мощности разряда	134
6. Влияние на синтез озона величины разрядного промежутка озонатора	144
7. Синтез озона при различных давлениях кислорода ..	147
8. Синтез озона из смесей газов	155
Синтез озона из кислорода с аргоном	155
Синтез озона из смесей кислорода с азотом	160
Образование озона из воздуха	162
Синтез озона из смесей кислорода с углекислым газом	165
9. Влияние на синтез озона влажности исходного газа ..	166
10. Кинетика разложения и равновесие образования озона в озонаторах	170
Литература	173
Глава V. О механизме образования озона	176
1. Механизм образования и равновесные концентрации озона	177
2. Механизм образования и кинетика синтеза озона ..	184
3. Механизм образования озона из смесей кислорода с азотом	189
Литература	196

Глава VI. Озонаторы с эмалированными электродами	198
1. Влияние свойств эмалей на электросинтез озона ..	198
2. Влияние материала электродов на электросинтез озона	206
3. Полупромышленные озонаторы с эмалированными электродами	207
Литература	214
Глава VII. Источники питания озонаторов	215
1. Общие сведения об источниках питания озонаторов ..	215
2. Существующие источники питания озонаторов	217
Литература	234

Коррозионность
материалов изолацион
Испытания на коррозию
металлов

Учебное издание

Д.В.Филиппов, В.А.Вобликова, В.И.Пантелеев

Электросинтез озона

Зав. редакцией Н.М.Глазкова

Редактор Г.Г. Есакова

Художественный редактор В.С.Вехтер

Переплет художника В.Б.Гордона

Технический редактор Л.Р. Черемискина

Н/К

Подписано в печать 23.II.87

Л-63448. Формат 60х90 1/16. Бумага офсетн. № 2

Офсетная печать. Усл. печ. л. 15,0. Уч.-изд. л. 13,45

Тираж 700 экз. Заказ №1968 . Цена 65 коп. Заказное.

Изд. № 4317

Ордена "Знак Почета" издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография ордена "Знак Почета" издательства МГУ.

119899, Москва, Ленинские горы