

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И НАРАБОТКИ ОЗОНА В БАРЬЕРНО-ПОВЕРХНОСТНОМ РАЗРЯДЕ

В данной работе приведены результаты экспериментального определения концентрации озона в барьерно-поверхностном разряде на двухжильном проводе. Для изучения наработки озона изготовлена и собрана установка. Исследованы влияние времени синтеза на наработку озона, на концентрацию озона и энергозатрату озона.

I. Введение

Барьерно-поверхностный разряд (БПР), как новый вид разряда, был предложен С. Масудой (Япония, 1982 г.) и независимо от него В. С. Энгельштом (Кыргызстан, 1993 г.). Один из примеров промышленного применения барьерного разряда (БР) для целей химического синтеза - получение озона [1,2].

Озон - трехатомная молекула кислорода. Озон образуется из чистого кислорода или кислорода воздуха в специальных устройствах – озонаторах. Озон является аллотропной модификацией кислорода и при нормальной температуре и давлении представляет собой газ бледно-фиолетового цвета со специфическим запахом. Химическая формула озона O_3 , являясь модификацией кислорода озон, тем не менее сильно от него отличается, например, он окрашен, диамагнитен, ядовит и взрывоопасен. Отличительной особенностью озона является то, что он может быть получен непосредственно на месте применения, а будучи химически нестойким, через некоторое сравнительно небольшое время, превращается в обычный кислород [3,4].

Озон широко используется в сельском хозяйстве, в медицине и в химической промышленности. Первый озонатор на основе БР был изготовлен в 1895 г. Под руководством профессора В.С Энгельшта были разработаны медицинский озонатор ОМ-60-1 [5] и озонатор для фумигации зерна ОП-2 [6]. При разработке удалось выделить новые способы и устройства генерации озона, отличающиеся новизной, полезностью и защищенные авторскими свидетельствами и патентами.

Озон применяется для дезинфекции помещений больниц, хранилищ, сельхозпродуктов. Обработка семян посадочного материала озоном приводит к повышению урожая и оздоровлению семян [1,5].

Озон находит применение во многих химических синтезах, широко применяется как бактериозное средство и широко используется для дезинфекции питьевых и сточных вод [7]. В питьевой воде активным кислородом уничтожаются патогенные микроорганизмы. В сточных водах находятся много вредных примесей, идущих от промышленных предприятий. Это остатки от нефтяных продуктов, краски, цианиды и т.д. Их уничтожение озоном основано на окислении. В идеальном случае конечными продуктами являются углекислый газ, вода и т.д. [7].

В последнее время в здравоохранении широкое распространение получила озонотерапия. Лечение озоном основано на уничтожении кислородного обмена в организме и повышении иммунитета.

Основные цели данной работы заключались в:

- определении зависимости наработки озона от времени синтеза;
- определении зависимости концентрации озона от времени синтеза;
- исследовании зависимости энергозатрат на синтез озона от времени.

2. Экспериментальная установка и методы измерения

2.1. Озонатор

В экспериментальной установке был использован озонатор на основе БПР на двухжильном проводе (рис. 1.). Озонатор 1 представляет собой двухжильный провод длиной в пять метров, который намотан в виде спирали внутри картонного цилиндра.

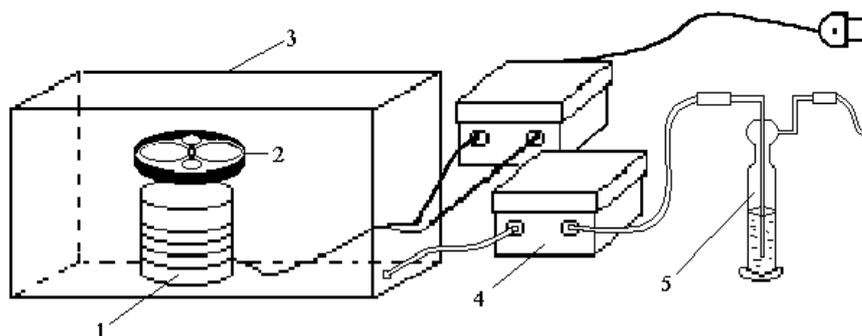


Рис. 1. Установка озонатора.

Цилиндр закреплен на вентиляторе 2, который служит для циркулирования озono-воздушной смеси. Озонатор помещен внутри герметизированного, четырехугольного ящика 3 размерами: 1,17x0,44x0,42 м; объем $V=0,216 \text{ м}^3$, ящик изготовлен из текстолитового материала. Вентилятор с озонатором закрепляется на верхней внутренней стенке ящика.

Для откачки озono-воздушной смеси из ящика, был использован компрессор 4. Была усовершенствована работа компрессора, т.е. установлен в трубке специальный ограничитель-кран, который служит для регулировки откачки озono-воздушной смеси. Постоянный расход газа составлял 0,6 л/мин.

Компрессор присоединен к ящику через отверстие в нижнем боковом угле трубкой из поливинилхлорида (ПВХ). Откачанная смесь поступает в барботер 5, где озон вступает в химическую реакцию, проходя через раствор йодистого калия KJ и серной кислоты $H_2 SO_4$ (рис 1).

Для определения наработки озона в БПР была использована электрическая схема показанная на рис. 2 .

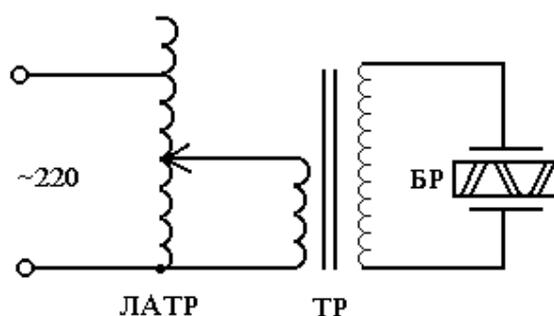


Рис. 2. Электрическая схема установки.

3. Результаты измерений

3.1. Зависимость концентрации озона от времени синтеза

Определялась концентрация озона, которая вырабатывается в озонаторе из двухжильного провода длиной $L=5\text{м}$, при фиксированном переменном напряжении $U_{\text{эф}}=10\text{кВ}$.

Измерение концентрации озона проводилось йодометрическим методом [4,7].

Озono-воздушная смесь, откачиваемая компрессором пропусклась в течение $t=14$ мин через барботер с раствором йодистого калия и серной кислоты до получения темно-красного цвета, а затем компрессор выключили на 20 мин, измерили концентрацию. После

определения концентрации озона снова включили компрессор, озono-воздушная смесь пропускается через барботер в течении трех минут. За это время получили предыдущий цвет раствора, измерили концентрацию озона, т.е. в графике зависимости концентрации озона от времени синтеза получили вторую экспериментальную точку и т.д.

Для определения прошедшего через раствор объема газа, необходимо количество пропущенного газа за одну минуту умножить на время прохождения газа через раствор. Объем тиосульфата, пошедшего на титрование определяют по шкале беретки.

Для примера приведем расчет концентрации озона при $U_{\phi} = 10$ кВ по формуле:

$$C = \frac{E_0 V_T M_T}{V} \quad (1)$$

где E_0 – молекулярная масса эквивалента озона.

$$M(1/2O_3) = 24 \text{ г/моль.}$$

M_T – молекулярная концентрация раствора тиосульфата, моль/л. V_T – объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование (мл.), V – объем газа, прошедшего через раствор (л).

$$C_{O_3} = 24 \text{ г/моль} \frac{23 \text{ мл} \cdot 0,011 \text{ моль/л}}{0,6 \text{ л/мин} \cdot 14 \text{ мин}} = 0,72 \text{ г/м}^3$$

Для того чтобы построить график зависимости $C_{O_3} = f(t)$ нам нужно было найти среднее значение времени синтеза t_{cp} . С этой целью была построена шкала времени, показанная на диаграмме 1. Это выполнялось следующим образом: вначале для получения нужного цвета раствора с начала отсчета времени компрессор работал без перерыва 14 мин. Берем среднюю точку между 0 и 14 - это будет точка 7, затем компрессор был отключен на 20 мин. К 14 мин прибавляем 20 мин и получаем 34, далее компрессор работал 3 мин. 3, прибавляем к 34 получаем 37 и берем среднюю точку между 34 и 37, это 35,5 и так далее (диаграмма 1).

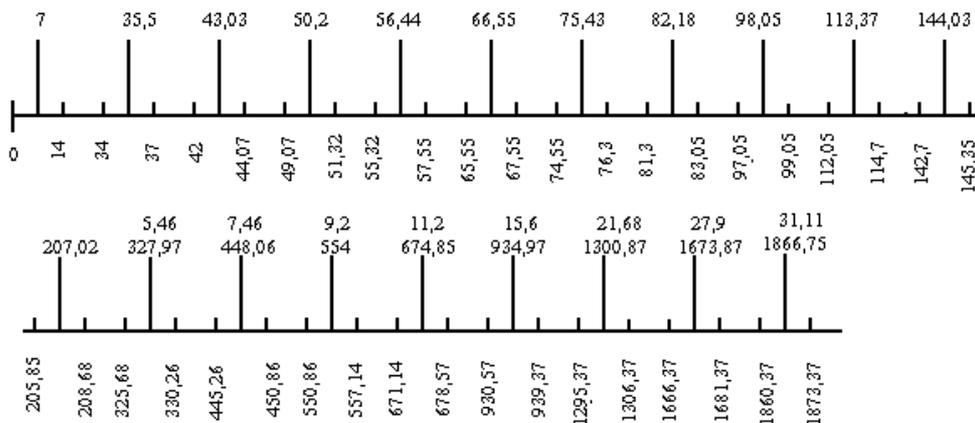


Диаграмма 1. Шкала времени для определения зависимости концентрации озона (O_3) от среднего значения (t_{cp}) времени синтеза.

По данным этих трех измерений и с помощью интуитивного метода наименьшего квадрата построили график зависимости концентрации озона от времени синтеза (рис. 3).

Из графика видно, что в начальный момент времени от 0 до 1 часа 25 минут

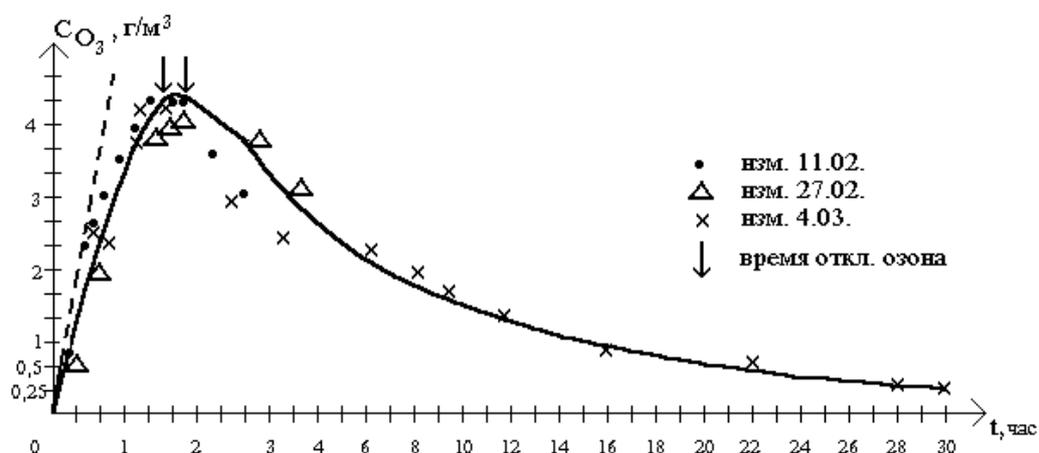


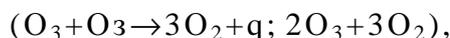
Рис. 3 Зависимость концентрации озона от времени синтеза при напряжении $U_{эф}=10кВ$ и расхода газа $V_r=0,6л/мин$.

концентрация озона медленно (нелинейно) растет. Концентрация озона росла бы быстрее, если бы внутри емкости не происходило разложение озона. Озон склонен к разложению и скорость распада возрастает с температурой, следовательно, одной из причин распада озона является нагрев проводов и разрушение озона самим распадом.

При отсутствии этих причин линия графика проходила бы по пунктирной линии показанной на рис. 3.

При дальнейшем увеличении времени синтеза с 1 часа 25 мин до 1 часа 40 мин концентрация озона не меняется, то есть происходит насыщение и оно составляет $C_{O_3}=4,6 г/м^3$ в точке насыщения, т.е. в 1 час 40мин был выключен озонатор и в дальнейшем изучался распад озона. Это важно для того, чтобы определить время для обработки медицинских инструментов (скальпели, шприцы и тому подобное) и семян элитных сортов зерна.

Из рисунка 3 видно, что с течением времени концентрация озона медленно уменьшается, т.е. происходит медленный распад озона. Это связано с тем, что по концентрации на одну молекулу озона приходится 20 молекул воздуха, поэтому молекула озона будет чаще сталкивается с молекулами воздуха, чем с молекулой самого озона. А для распада озона нужно, чтобы встретились две молекулы озона. Распад озона происходит по следующей формуле:



где q – количество выделившегося тепла. Через 28 часов после выключения озонатора определялась концентрация озона в емкости, она равнялась $0,4 г/м^3$.

3.2. Зависимость наработки озона от времени синтеза

Для того чтобы рассчитать наработку озона, в первую очередь, определили массу вырабатываемого озона. Масса вырабатываемого озона вычислялась по формуле

$$m_{O_3} = C_{O_3} V \quad (2).$$

Она вычисляется следующим образом: усредненное значение концентрации озона умножается на объем емкости V , в котором помещен озонатор и который равен $0,216 м^3$, например, $m_{O_3} = 1,142 / м^3 * 0,216 м^3 = 0,24 г$.

Зависимость массы озона m_{O_3} , наработки озона C_{O_3} и энергозатраты q от времени синтеза озона при $U_{эф}=10 кВ$, расхода газа $V_r=0,6 л/мин$.

Таблица 1

t, мин.	C_{O_3} , г/м ³	m_{O_3} , г	C_{O_3} , г/ч	q_{O_3} , кВтч/кгO ₃
10	1,14	0,24	1,02	11,1
20	1,5	0,32	0,9	17,8
30	2,23	0,48	0,66	24,02
40	2,7	0,58	0,6	26,6
50	3,23	0,7	0,72	22,2
60	3,7	0,8	0,6	26,6
70	4	0,86	0,36	44,4
80	4,4	0,95	0,54	29,6
90	4,57	0,99	0,24	66,6

Продолжение таблицы 1.				
Время выкл.				
100	4,56	0,98	-0,66	
120	4,13	0,89	-0,27	
140	3,76	0,81	-0,24	
160	3,4	0,73	-0,24	
180	3,06	0,66	-0,21	
200	2,76	0,6	-0,18	
220	2,5	0,54	-0,18	
6	2	0,43	-0,002	
8	1,76	0,38	-0,015	
10	1,6	0,35	-0,019	
12	1,43	0,31	-0,015	
14	1,3	0,28	-0,019	
16	1,13	0,28	-0,06	

Во время проведения опытов были вычислены значения массы озона при других значениях и по ним построен график зависимости массы озона от времени синтеза, показанный на рис.4.

Из данного графика видно, что с течением времени, т.е. от 0 до 1 часа 25 мин масса

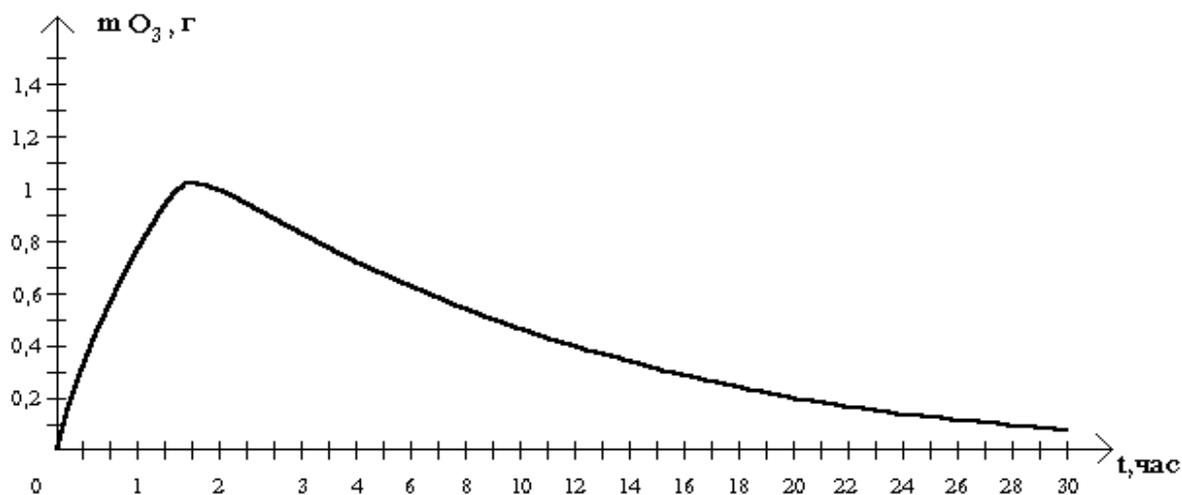


Рис.4 Зависимость массы озона от времени синтеза при напряжении $U_{3\phi}=10кВ$ и расхода газа $V_r=0,6л/мин$.

озона нелинейно растет. В момент насыщения озона она составляет 0,99 г, после чего выключен озонатор. После выключения озонатора масса озона медленно убывает и через 28 часа 30 мин было получено значение массы озона равное 0,1 г.

Расчет наработки озона проводился дифференцированием по известным значениям m и t , т.е

$$C_{O_3} = \Delta m / \Delta t \quad (3).$$

Для примера приведем расчет наработки озона:

$$C_{O_3} = m_1 / t = 0,24 \text{ г} / \text{мин} * 60 \text{ мин}; 1644 \text{ г} / \text{час}$$

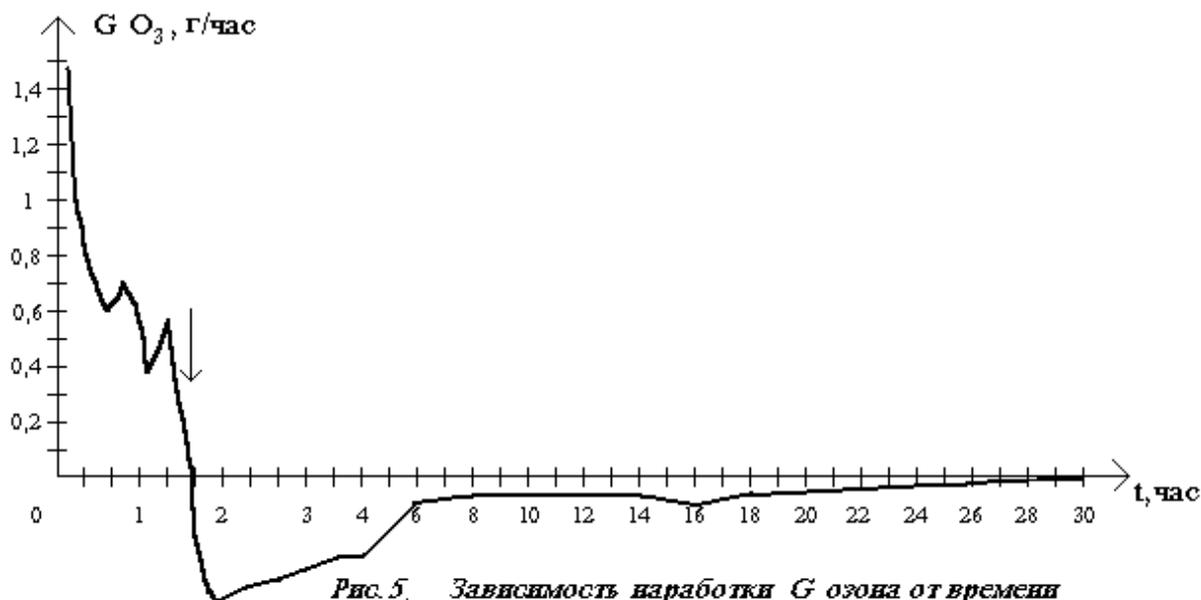


Рис. 5. Зависимость наработки G озона от времени синтеза при напряжении $U_{эф}=10\text{кВ}$ и расхода газа $V_r=0,6\text{л/мин}$.

$$C_{O_3} = (m_2 - m_1) / (t_2 - t_1) = (0,37 \text{ г} - 0,24 \text{ г}) / (20 \text{ мин} - 10 \text{ мин} * 60 \text{ мин}) = 0,78 \text{ г/час}$$

Результаты вычислений наработки озона при других значениях массы и времени занесены в таблицу 1 и по ним построен график зависимости наработки озона от времени синтеза при $U_{эф}=10\text{кВ}$ и расхода газа $V=0,6\text{л/мин}$ (рис. 5). Из этой зависимости $C_{O_3} = f(t)$ видно, что в начальных моментах времени, т.е. до 10 мин G_{O_3} имеет максимальное значение: $C_{O_3} = 1,44\text{г/ч}$.

В течение 30 мин наработка озона резко уменьшилась и стала равным 0,6 г/ч. В интервале времени от 40 мин до 1 часа 30 мин в зависимости $C_{O_3} = f(t)$ наблюдается неплавная кривая с разбросами, эти разбросы по-видимому связаны с тем, что допущены некоторые ошибки при измерении и дифференцировании $\Delta m / \Delta t$.

Далее наблюдается, что с течением времени наработка озона стремится к нулю. Это объясняется тем, что сколько молекул образуется в единице времени, столько же молекул озона распадается.

После выключения озонатора наработка озона уменьшается до нуля и переходит в отрицательную область, где и доходит до точки - 0,27, а к 28 часам она доходит до нуля.

3.3 Зависимость энергозатрат на синтез озона от времени

По известной наработке озона определяют ее эффективность, т.е. затраты энергии на синтез одного килограмма озона. Энергозатраты зависят от значения активной мощности озонатора и наработки озона и вычисляются по формуле:

$$q = W / G_{O_3} \quad (4)$$

Из циклограммы рассчитана активная мощность озонатора и она составляла 16 Вт [2].

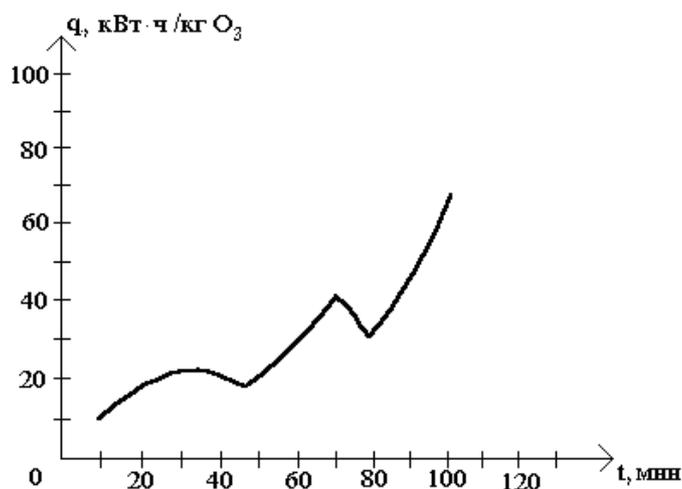


Рис. 6 Зависимость энергозатраты озона от времени синтеза при напряжении $U_{эф}=10$ кВ и расхода газа $V_r=0,6$ л/мин.

Например: энергозатраты на наработку озона вычисляют следующим образом:

$$q = 16 \cdot 10^{-3} \text{ кВт} / 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ кг/ч} = 11,1 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг} \cdot O_3,$$

по вычисленным значениям энергозатраты на синтез озона построен график зависимости $q=f(t)$ при фиксированном переменном напряжении $U_{эф}=10$ кВ и расхода газа 0,6 л/мин (рис. 6). График представляет собой кривую линию, которая с течением времени растет.

Из рисунка видно, что в начальный момент, до сорока минут времени синтеза энергозатрата монотонно растет, при $t=50$ мин наблюдается слабый минимум. Далее зависимость $q=f(t)$ имеет зигзагообразный вид. По-видимому, это связано с ошибкой определения $q=f(t)$. Энергозатрата на синтез озона растет до выключения озонатора (до $t=100$ мин.).

Выводы

В данной работе приведены результаты измерений наработки озона в БПР. Было исследовано влияние времени синтеза на наработку, концентрацию и энергозатрату озона.

1. Изготовлен озонатор на основе двухжильного провода длиной $L=5$ м.
2. Собрана лабораторная установка для обработки семян элитных сортов зерна.
3. Была исследована концентрация озона при фиксированном переменном напряжении $U_{эф}=10$ кВ и расхода газа $V=0,6$ л/мин. В зависимости $C_{O_3}=f(t)$, были определены условия насыщения озона в объеме $0,216 \text{ м}^3$. Насыщение достигается за время 85 мин и она равна $C_{O_3}=4, \text{ бг/м}^3$. В зависимости $C_{O_3}=f(t)$ наблюдалось, что после отключения озонатора концентрация озона медленно уменьшается и через 28,2 часов составляет $C_{O_3}=0,4 \text{ г/м}^3$.

4. Из зависимости массы вырабатываемого озона от времени синтеза видно, что при насыщении озона получены $m_{O_3max}=0,99$ г. Наработка озона при $t=10$ мин имеет максимальное значение, затем до 30 мин резко уменьшается и через 100 мин доходит до нуля. После выключения озонатора C_{O_3} изменяется в отрицательную сторону и наработка озона с течением времени стремится к нулю.

5. Из циклограммы рассчитана активная мощность БР: $W=16$ Вт. По нему построена зависимость энергозатраты озона от времени синтеза. Из зависимости $q=f(t)$ наблюдается рост $q(t)$.

Автор выражает благодарность профессору В.С. Энгельшту за постановку темы и полезные обсуждения. Также автор благодарит доцента М.К. Боромбаева за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельшт В.С.. Лекции по физике газового разряда и плазменной технологии. ИГУ им. К.Тыныстанова. –Каракол, 1999-2000.
2. Боромбаев М.К., Шаршембиев .А., Энгельшт В.С. Барьерно – поверхностный разряд на двухжильном проводе. Вестник КРСУ. Т.2. №2, 2002, -С. 53-58.
3. Боромбаев М.К. Применение барьерного разряда в плазменной технологии. В настоящем журнале, с 26-43.
4. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е.. Озон и его реакции с органическими соединениями.- М.: Наука., 1974. 322 с.
5. Энгельшт В.С., Ларькина Л.Т.. Озонатор. Предпатент Кыргызской Республики № 39 от 28.09.94г, Бюл. №1 .,1996.
6. Энгельшт В.С. Озонатор. Патент России № 17545647, Бюл. № 30., 15.08.92г.
7. Крапивина Л.М., Плазмохимические технологические процессы. Л.: Химия., 1982. 248 с.