

# 强电离放电产生高浓度臭氧的基础 理论与方法研究\*

白希尧 沈丽 白敏的 张芝涛

(大连海事大学环境工程研究所 大连 116026)

**摘要** 论述了介质阻挡强电离放电形成方法及其产生臭氧的等离子体反应过程.实现用电场强度、电子能量控制臭氧产生浓度和分解.采用 $\alpha$ 型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 制成电介质薄层( $230\mu\text{m}$ )以及窄放电间隙( $110\mu\text{m}$ )的新工艺.新技术,取得折合电场强度 $E/n$ 大于400Td的强电离放电,电子取得平均能量大于 $10\text{eV}$ ,臭氧浓度达到 $250\text{g}/\text{Nm}^3$ ,臭氧产生效率达到 $200\text{g}/\text{kWh}$ .进而实现了臭氧产生装置生产组合模块化、小型化.

**关键词** 强电离放电,电介质,臭氧浓度,窄放电间隙

## HIGH CONCENTRATION OZONE PRODUCED BY STRONG IONIZATION DISCHARGE OF DIELECTRIC BARRIER

BAI Xi-Yao SHEN Li BAI Min-Di ZHANG Zhi-Tao

(Environmental Engineering Research Institute, Dalian Maritime University, 116026)

**Abstract** Ozone generation by strong ionization discharge of the dielectric barriers is described. The ozone concentration and decomposition are controlled by the electric field intensity and electron energy. New technologies with thinner dielectric layers ( $230\mu\text{m}$ ) of  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  and narrow discharge gaps ( $110\mu\text{m}$ ) are employed to achieve strong ionization discharges with a reduced field( $E/n$ ) and electron average energy of more than 400 Td and  $10\text{eV}$ , respectively. The ozone concentration can reach  $250\text{g}/\text{Nm}^3$  and the efficiency  $200\text{g}/\text{Nm}^3$ . Ozone generators of high yield and miniaturization with module assemblies can now be realized.

**Key words** strong ionization discharge, dielectric, ozone concentration, narrow discharge gap

### 1 前言

臭氧具有极强氧化能力(氧化还原电位 $2.07\text{V}$ ),略次于氟( $2.87\text{V}$ ),高于氯( $1.36\text{V}$ ).臭氧经过几十分钟后又分解成氧气,没有二次污染,也不存在任何残留物,是理想的绿色药品(剂)<sup>[1,2]</sup>.

臭氧是强氧化剂、杀菌消毒剂、催化剂、脱色剂和除臭剂<sup>[2]</sup>.应用于上水、下水深度处理,尤其是上水处理,不存在用氯处理后残存三卤代甲烷(THM)及有机氯化物团的致癌物质;污水深度处理及其资源化;造纸纸浆漂白无氯化处理;净化养殖池水及提高水产养殖活体的生长速率;食品工业和饮料工业的水净化及加工工艺设备、容器的消毒杀菌;医疗系统的杀菌灭毒等<sup>[3,4]</sup>.臭氧产生装置在等离子体化学及大气污染治理方面的应用研究引起科学家极大

关注,不久会有一些突破性进展.

人们对环境质量的要求越来越严格,从现在公害时代(ppm级)向环境时代(ppb级乃至ppn级)迈进,因而要求有新的能满足环境时代要求的处理技术,臭氧将成为满足环境时代要求的理想支柱技术之一.

由于臭氧产品存在一个巨大市场,近期不少科学家、工程技术专家致力于高效率产生高浓度臭氧的理论及方法研究<sup>[5,6]</sup>.因而在臭氧浓度、臭氧产生效率等方面有着大幅度提高,臭氧产生装置小型化了,进一步降低设备一次造价和运行成本,为臭氧产生装置进入工业领域和人们的生活铺平了道路.臭氧浓度、产生效率的提高及设备小型化成为前沿的

\* 国家自然科学基金资助项目

2000-03-20收到初稿,2000-06-07修回

研究课题.

## 2 形成介质阻挡强电离放电方法

臭氧浓度  $\text{CO}_3$ 、臭氧产生效率  $\eta_{\text{O}_3}$  是表征臭氧产生方法及装置的两个重要参数. 从气体放电物理学观点可把介质阻挡电离放电分成介质阻挡强电离放电和介质阻挡弱电离放电(通称介质阻挡放电或无声放电)两种, 介质阻挡放电典型参数如表 1 所示. 形成介质阻挡放电产生臭氧的原理结构如图 1 所示.

表 1 介质阻挡放电等离子体分类典型参数表

类别	$E/n/\text{Td}$	$n_e/\text{cm}^{-3}$	$\bar{\epsilon}/\text{eV}$
介质阻挡弱电离放电等离子体	$<100(200)$	$<10^{15}$	$<5(6)$
介质阻挡强电离放电等离子体	$\geq 400$	$>10^{17}$	$>10$

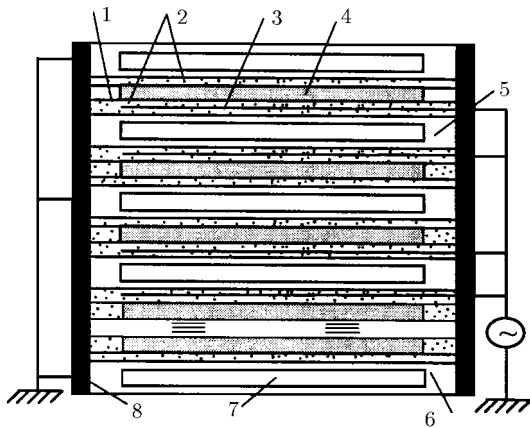


图 1 强电离放电产生臭氧原理结构示意图

1 隔片; 2 电介质; 3 放电极; 4 放电间隙; 5 放电极支承体;  
6 接电极; 7 水(或风)冷却腔体; 8 耐腐蚀绝缘层

从外加放电电场获得能量的电子与氧分子发生非弹性碰撞时, 电子把能量转移给氧分子. 气体被激励后, 发生电子雪崩, 出现了相当数量的空间电荷. 它们聚集在雪崩头部, 形成本征电场, 再与外加电场叠加起来后形成很高的局部电场, 电子得到进一步加速. 它们形成的空间电荷比电子迁移速度更快, 形成了往返两个电场波, 这样一个导电通道能非常快地通过放电间隙, 形成大量微细丝状的脉冲微放电, 犹如火花放电过程的流光放电. 它们很均匀、稳定, 充满整个间隙的脉冲电流微细流光放电, 比辉光放电强度大得多, 亮得多. 放电间隙的放电电场强度用下式表达:

$$E_g = \frac{V_m \epsilon_d}{2 l_d \epsilon_g + l_g \epsilon_d'} \quad (1)$$

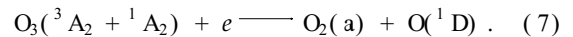
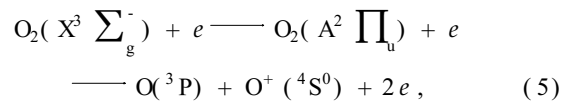
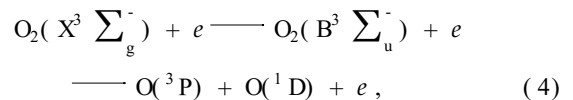
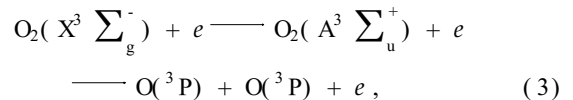
从(1)式可见, 只有增加外加峰值电压  $V_m$  和电介质的介电常数  $\epsilon_d$ , 减小放电间隙  $l_g$  和电介质厚度  $l_d$ , 才有可能得到强的放电电场强度. 可见, 电介质材质和加工工艺水平成为获得介质阻挡强电离放电的关键. 电子从外加电场获得能量几乎全部传递给重粒子, 此时非平衡等离子体里电子所取得的能量的表达式为

$$T_e = \frac{\sigma m_h E_g^2}{3 k n_e m_e \nu'} \quad (2)$$

式中  $n_e$  为电子浓度,  $m_e$ 、 $m_h$  分别为电子和重粒子的质量,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $\nu'$  为电子碰撞频率,  $E_g$  为放电电场强度. 从(2)式可以看出, 等离子体中的电子从外加电场取得的能量与电场强度、气体浓度有关, 电场强度、气体浓度对等离子体中电子取得能量大小起着决定性作用. 故采用折合电场强度  $E/n$  (单位为  $\text{Td}$ ,  $1 \text{Td} = 10^{-17} \text{V} \cdot \text{cm}^2$ ) 来表征气体放电强度、电离强度. 在臭氧产生工艺中, 臭氧气体是在高压(高气体浓度)条件下产生的, 只有通过进一步提高放电电场强度, 才能得到高能量密度的大能量电子.

## 3 产生臭氧的等离子体反应过程

氧分子、臭氧分子分解、分解电离过程:



氧分子被电子激励后发生跃迁, 其能级跃迁曲线如图 2 所示<sup>[6]</sup>. 加速电子与氧原子碰撞的激励过程时间极短, 几乎是垂直激励过程. 从  $\text{O}_2(X^3 \Sigma_g^-)$  基态激励到  $\text{O}_2(A^3 \Sigma_u^+)$ 、 $\text{O}_2(C^3 \Delta_u)$ 、 $\text{O}_2(C^1 \Sigma_u^-)$  状态. 它的垂直激励能量为  $6.1 \text{eV}$ , 是禁阻跃迁. 当激励能量达到  $8.4 \text{eV}$  以上时, 跃迁到  $\text{O}_2(B^3 \Sigma_u^-)$  状态. 只有电子从放电电场取得能量大于  $8.4 \text{eV}$  时, 才有可能使氧分子分解、分解电离、分解附着成  $\text{O}(^3\text{P})$ 、 $\text{O}(^1\text{D})$ 、 $\text{O}^-(^2\text{P}^0)$ 、 $\text{O}^+(^4\text{S}^0)$ 、 $\text{O}^+(^1\text{S}^0)$  等. 电子

从外加电场取得能量大小将决定氧分子的分解、分解电离、分解附着的强度<sup>[7]</sup>,也决定了臭氧产生浓度的大小。

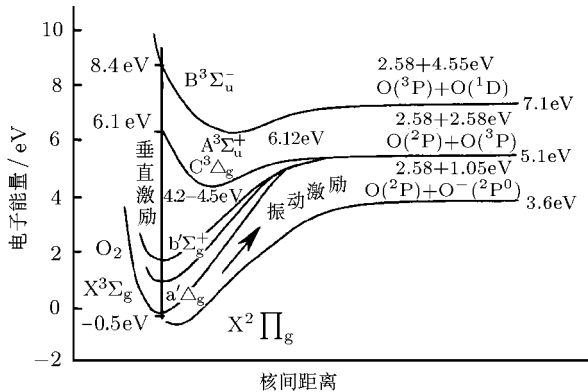


图2 氧分子能级跃迁曲线

臭氧分子的分解、电离能为  $2\text{eV}$ ,所以具有  $2\sim 8.4\text{eV}$  能量的电子对产生臭氧没有一点用途,这部分能量好像只是为了专门用来分解臭氧,应尽量减少具有这部分能量的电子占有数,以便得到高浓度臭氧。

现在生产的臭氧产生装置以及正在开发研究的臭氧产生装置的放电间隙的等离子体电子能量分布如图3所示。从图3可知,正在开发或正在研究的臭氧产生装置的放电间隙中形成的等离子体中,具有把基态氧分子  $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$  激励到高能态  $\text{O}_2(B^3\Sigma_u^-)$ ,  $\text{O}_2(A^2\Pi_u)$  的电子占有数将成倍骤增,而具有  $2\sim 8.4\text{eV}$  能量的电子将成倍地减少,有利于臭氧产生和抑制臭氧分解,有利于提高臭氧产生效率。

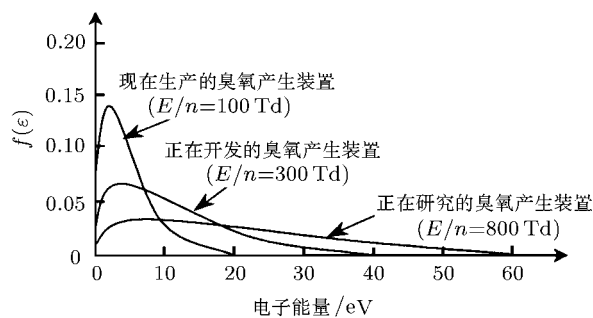


图3 等离子体中电子能量分布曲线

#### 4 臭氧产生装置要解决的主要关键技术

臭氧的奇异强氧化作用是众所周知的,由于它的浓度、产生效率偏低,一次造价和运行成本偏高,再加上电介质易损,维护工作量等因素制约了臭

氧的应用范围。因而不少学者、工程技术专家们从事提高臭氧浓度、产生效率、降低成本、免维护等为主要研究工作。为此要解决以下几项关键技术:

- (1) 大幅度提高放电电场强度,在放电间隙里形成强电离放电,以便取得高能量密度的大能量的电子,强化氧分子分解、分解电离、分解附着等反应过程;
- (2) 抑制臭氧分解,大幅度减少低能电子的占有率;
- (3) 加工高精度、高强度、大面积、高介电常数、高电阻率的电介质层薄层;
- (4) 放电极、接地极同时进行有效冷却;
- (5) 结构紧凑小型化、组装模块化;
- (6) 实现免维护。

#### 5 臭氧产生装置结构

##### 5.1 臭氧产生装置结构

介质阻挡强电离放电产生臭氧装置结构如图1所示。放电极单元体和接地极单元体是矩形组件,是由放电极单元体和接地极单元体相互交插叠加而成,它们是用隔片隔离形成高精度的窄放电间隙。接地极、放电极的外表面均采用等离子体喷涂或者贴治  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成电介质薄层,在放电间隙里实现了强电离放电。在放电极单元体和接地极单元体的支承体内有冷却腔体,以便对放电极和接地极进行有效冷却。在臭氧产生装置内的裸露部分均采用陶瓷、玻璃等涂敷上耐腐蚀的绝缘薄层。根据臭氧产生量要求,可以进行多个相互叠加成大产生量的臭氧产生装置,实现放电极、电介质和冷却腔体成为一个整体的矩形模块,组装成大产生量的臭氧产生装置就十分简单了。放电间隙距离控制在  $0.1\sim 0.5\text{mm}$  范围,以便实现强电离放电产生高浓度臭氧。

产量为  $1\text{kg/h}$  的臭氧产生装置需要 11 个臭氧产生单元体模块叠加而成,体积为  $55\text{cm}\times 30\text{cm}\times 18\text{cm}$ ,是原先臭氧产生装置体积的  $1/6$  左右,实现了臭氧产生装置小型化。臭氧产生密度为  $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ ,臭氧浓度达到  $250\text{g}/\text{Nm}^3$ ,臭氧产生效率达到  $200\text{g}/\text{kWh}$ 。

##### 5.2 电介质

电介质层材料及加工工艺成为介质阻挡强电离放电的关键技术。用等离子体喷涂或贴治方法,在  $400\sim 1600\text{cm}^2$  的放电极和接地极表面上形成密实的  $\alpha$  型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料的极薄的电介质层,它具有高

度、高密度、高绝缘度、高介电常数、高均匀度、低矫曲度和低损耗等特点,在放电间隙里实现介质阻挡强电离放电.对电介质有着严格的物理、化学要求,其相关参数为:临界击穿电场强度  $\geq 400 \text{ kV/cm}$ ;相对介电常数  $\geq 10$ ;体积电阻率  $\geq 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ;介电损耗  $< 3.9 \times 10^{-4}$ ;体积密度  $\geq 3.8 \text{ g/cm}^3$ ;导热率  $\geq 21 \text{ W/mK}$ ;热膨胀系数为  $(6.5-7.5) \times 10^{-6} \text{ mm/}^\circ\text{C}$ ;表面粗糙度为  $0.25-0.5 \mu\text{m}$ ;吸水率为  $0.0\%$ ;介质厚度为  $0.1, 0.2, 0.5, 0.7 \text{ mm}$ ;电介质最大面积  $\leq 1600 \text{ cm}^2$ .

## 6 实验条件与方法

臭氧产生装置是一种窄放电间隙、薄电介质层以及两极水冷却的 BGGD 型臭氧产生装置.高频变压器输出频率为  $10.4 \text{ kHz}$ ,电压峰峰值为  $9.4 \text{ kV}$ ,上升速率为  $0.5 \text{ kV}/\mu\text{s}$ ,放电功率密度为  $2.15 \text{ W/cm}^2$ .用 SSZ40 型高压脉冲电流传感器、HV-P60 型高压脉冲电压传感器及 DS-8608A 型记忆示波器检测其高频高压电参数.用 model3600 型臭氧分析仪在线连续检测其臭氧浓度.原料气体为工业用氧气,放电有效面积为  $310 \text{ cm}^2$ .

## 7 实验结果与讨论

### 7.1 放电间隙对臭氧浓度的影响

放电间隙对臭氧浓度影响程度如图 4 所示.随着放电间隙减小,臭氧浓度增加,在放电间隙距离为  $0.1-0.6$  范围内,近似线性函数变化.放电间隙为  $0.11 \text{ mm}$  时,臭氧浓度达到  $250 \text{ g/Nm}^3$ ,当放电间隙为  $0.47 \text{ mm}$  时,则臭氧浓度下降到  $126 \text{ g/Nm}^3$ .要取

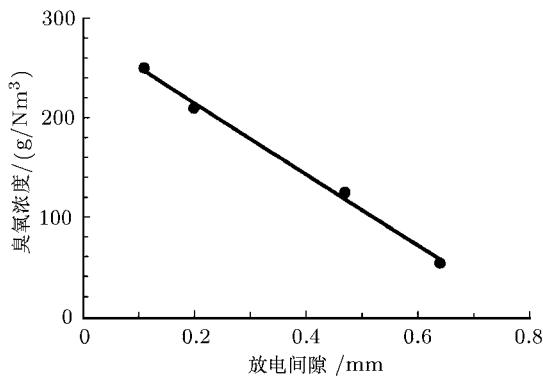


图 4 臭氧产生浓度与放电间隙关系曲线  
(放电功率密度为  $2 \text{ W/cm}^2$ ,原料气体为  $\text{O}_2$ ,气体温度为  $14^\circ\text{C}$ ,压强为  $0.16 \text{ MPa}$ ,气体流量为  $0.6 \text{ L/min}$ )

得高浓度臭氧,放电间隙应取为  $0.1 \text{ mm}$ .但是要实现窄放电间隙,必然要对加工工艺及电介质材料有着极严格的要求.

### 7.2 气体流量对臭氧浓度影响

气体流量对臭氧产生浓度影响很大,如图 5 所示.在小流量时,臭氧浓度下降速率很大;当流量增加到一定值后,下降趋势减缓.气体流量通常选在拐点  $120 \text{ g/Nm}^3$  和  $0.01 \text{ NL/min} \cdot \text{cm}^2$  附近较为经济,此时臭氧浓度达到  $120 \text{ g/Nm}^3$ ,基本上满足工况需要.

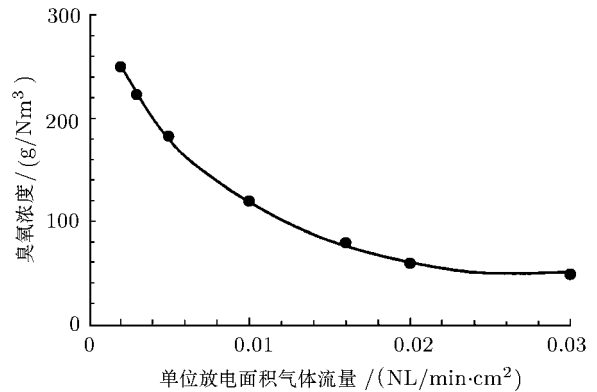


图 5 臭氧产生浓度与气体流量关系曲线  
(放电间隙为  $0.11 \text{ mm}$ ,压强为  $0.16 \text{ MPa}$ ,温度为  $14^\circ\text{C}$ ,原料气体为  $\text{O}_2$ )

### 7.3 能量密度与臭氧浓度关系

能量密度  $I(\text{W/Q})$  表示氧分子所接受放电能量大小.图 6 表示放电能量密度与产生臭氧浓度关系曲线.在能量密度小于  $200 \text{ Wmin/NL}$  时,臭氧浓度受放电能量影响很大.在大于  $300 \text{ Wmin/NL}$  时,则影响程度很小,通常能量密度选取在拐点附近为宜.从曲线可见,放电间隙大小对臭氧浓度影响很大.为

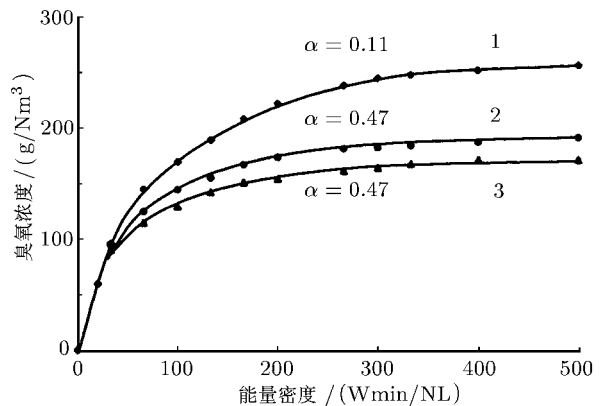


图 6 臭氧浓度与能量密度关系曲线  
(原料气体为  $\text{O}_2$ ,压强为  $0.16 \text{ MPa}$ ,温度为  $14^\circ\text{C}$ ,曲线 1,2 为双极水冷,水温为  $10^\circ\text{C}$ ,曲线 3 为接地极水冷,水温为  $10^\circ\text{C}$ ,放电电极风冷)

了取得高浓度臭氧,放电间隙取在 0.1 mm 左右为宜.放电极冷却状况对臭氧浓度影响也是很大.在通常情况下,应对放电极、接地极同时加以冷却.

#### 7.4 臭氧浓度与臭氧产生效率关系

臭氧产生效率与臭氧浓度关系曲线如图 7 所示.从实验曲线可知,臭氧在低浓度(小于  $40\text{g}/\text{Nm}^3$ )时,臭氧产生条件的差别对臭氧产生效率影响很小,

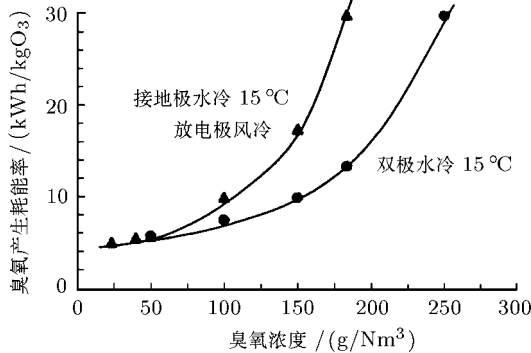


图 7 臭氧浓度与臭氧产生效率关系曲线  
(放电功率密度为  $2\text{W}/\text{cm}^2$ , 压强为  $0.16\text{MPa}$ ,  
放电间隙为  $0.11\text{mm}$ )

难以分辨.在高浓度时,臭氧产生效率急剧降低,对产生效率影响甚大.在臭氧高浓度状态运行时,产生臭氧的运行条件对产生效率影响也很大,双极水冷却时,臭氧浓度大于  $150\text{g}/\text{Nm}^3$  拐点时,产生效率也急剧变坏;在放电极风冷却和接地极水冷却时,如臭氧浓度大于  $120\text{g}/\text{Nm}^3$  拐点,则臭氧产生效率也急剧变坏.可见臭氧产生工艺条件也左右了臭氧产生效率.

## 8 结论

近几年来,由于近代物理学、电介质学、等离子体化学以及高气压气体放电工程学等学科的发展,相互渗透融合,促使臭氧理论及产生方法有了突

破性进展,打破了臭氧理论及产生方法百年停滞不前的局面.用介质阻挡强电离放电的相关参数( $E/n$ 、 $T_e$ )控制了产生臭氧的等离子体化学反应过程,进而实现了用电场强度、电子能量来控制臭氧的生成与分解,实现了臭氧产生效率、臭氧浓度成数倍增加,为臭氧的大范围应用铺平了道路.

由于采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄的介质层以及窄放电间隙,实现了强电离放电,电子取得平均能量大于  $10\text{eV}$ ,电子浓度达到  $10^{16}/\text{cm}^3$  以上.这时,臭氧浓度达到  $250\text{g}/\text{Nm}^3$ ,臭氧产生效率达到  $200\text{g}/\text{kWh}$ ,臭氧产生量达到  $1\text{kg}/\text{h}$  以上.

该臭氧装置结构简单、紧凑,实现了模块叠加组合生产方式,实现了小型化;其运行成本和设备的一次造价均有大幅度降低; $\alpha$ 型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  电介质具有强度大、不损坏等特点,实现了无维护,为高压非平衡等离子体化学研究及应用提供了新方法和设备.

## 参 考 文 献

- [1] 白希尧,张宏.自然杂志,1991,14:813 [BAI Xi-Yao, ZHANG Hong. Nature Journal, 1991, 14:813(in Chinese)]
- [2] 杉光英俊.エネルギー・資源,1999,20:431 [Hidetoshi Sugimitsu. Energy and Resources, 1999, 20:431 (in Japanese)]
- [3] 白希尧,张宏.水处理技术,1992,18:409 [BAI Xi-Yao, ZHANG Hong. Technology of Water Treatment, 1992, 18:409(in Chinese)]
- [4] 崔森,白希尧,张波.中国消毒学杂志,1993,10:142 [CUI Sen, BAI Xi-Yao, ZHANG Bo. Chinese Journal of Disinfection, 1993, 10:142 (in Chinese)]
- [5] 葛本昌树.エネルギー・資源,1999,20:435 [Masaki Kuzumoto. Energy and Resources, 1999, 20:435(in Japanese)]
- [6] 山本克治,设乐和弘,广瀬宏树.石川岛播磨技报,1996,36(3):153 [Yamamoto K, Shitara K, Hirose K. Ishikawajima Harima Engineering Review, 1996, 36(3):153(in Japanese)]
- [7] 水野彰.静电气学会志,1995,19:289 [Akira Mizuno. Journal of the Institute of Electrostatics Japan, 19:289(in Japanese)]