

含氧等离子体中臭氧形成过程数值模拟

欧阳建明[†] 邵福球 林明东

(国防科学技术大学理学院, 长沙 410073)

(2007 年 7 月 26 日收到; 2007 年 9 月 19 日收到修改稿)

利用数值模拟程序对不同条件下氧等离子体和大气等离子体中臭氧的形成过程进行数值模拟. 结果发现: 臭氧的形成与游离态氧原子密切相关; 臭氧的最大数密度与初始电子数密度有关; 臭氧最大数密度持续的时间与脉冲放电大气等离子体中放电间隔时间选取相关, 最佳的放电间隔是游离态氧原子达到最大的时间.

关键词: 等离子体, 数值模拟, 臭氧产生

PACC: 9410F, 5265

1. 引 言

臭氧具有极强的氧化能力, 是强氧化剂、杀菌消毒、催化剂、脱色除臭剂. 由于臭氧本身的不稳定性, 经过一段时间后能自行分解为氧气, 不会造成二次污染. 随着人们对环境质量要求的提高, 臭氧将是人们理想的绿色环保药剂. 早在 1857 年, 西门子公司就开始利用臭氧进行消毒^[1].

目前人工产生臭氧主要是采用沿面放电、介质阻挡放电等方法, 利用氧等离子体或大气等离子体产生臭氧. 相关理论和实验研究已经取得了很大的进展^[1-4]. 等离子体中臭氧的形成过程数值模拟是目前理论研究的一个重要方向, 也是较为直接的一种方法. 本文以较为完善的大气等离子体物理化学过程模拟程序^[5]为基础, 充分考虑与臭氧形成过程相关的组分和反应式, 对程序进行改进. 利用改进

程序数值模拟不同条件下氧等离子体和大气等离子体中臭氧的形成过程.

2. 物理模型和数值模拟方法

模型假设空间产生一定量的大气等离子体或氧等离子体, 各组分间通过化学反应产生和消耗, 最终达到一定的平衡状态. 我们所关心的是各组分之间的相互转化过程, 对相关过程进行分析可以得到臭氧的形成过程.

模型考虑了 41 种组分(如表 1 所示), 其中包含有中性粒子(包括激发态氧分子和原子), 带正电粒子(正离子、水合正离子), 带负电粒子(电子、负离子、水合负离子). 以及与这 41 种组分相关的 249 个反应式, 包括二体反应, 如 $e + O_2 \rightarrow 2O + e$, 三体反应, 如 $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$. 各反应式由资料查得^[2, 6-8].

表 1 反应组分

中性粒子	正离子	负离子
$O, O_2, O_3, N, N_2, NO, NO_2, CO_2, H_2O, H, H_2, OH, He,$ $O(^1D), O(^1S), O_2(a^1\Delta_g), O_2(b^1\Sigma_g^+), NO_3, N_2O_5, HO_2$	$O^+, O_2^+, N_2^+, N_4^+, NO^+, O_4^+, H_2O^+,$ $H_3O^+, O_2^+ \cdot H_2O, H_3O^+ \cdot OH, H_3O^+ \cdot H_2O$	$e, O^-, O_2^-, O_3^-, O_4^-, CO_3^-, CO_4^-, O_2^- \cdot$ $H_2O, CO_3^- \cdot H_2O, CO_4^- \cdot H_2O$

模型为零维模型, 即只考虑各组分随时间的关系, 而不考虑扩散、漂移等空间过程, 这是由于形成臭氧的等离子体一般都被局限在一个小的空间, 空间过程对臭氧的产生过程的影响不大.

模拟的方程组如下^[5]:

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(t, y_1, y_2, \dots, y_l) \quad i = 1, 2, \dots, 41, \quad (1)$$

$$f_i = y_i \sum_{j=1}^{41} n_{ij} k_{ij} y_j + y_i \sum_{m=1}^{41} \sum_{j=1}^{41} n_{im} k_{jm} y_j y_m, \quad (2)$$

[†] E-mail: oyjm@audt.edu.cn

其中 y_i 为第 i 种组分的数密度, f_i 是与第 i 种组分反应相关的函数. k_{ij} 和 k_{ijm} 分别是 i, j 组分之间的二体反应的反应速率和 i, j, m 组分之间的三体反应的反应速率; n_{ij} 和 n_{ijm} 为系数, 当反应生成 i 组分是取 1, 消耗 i 组分时取 -1.

模拟的方程组包含有 41 个方程, 是一个高度刚性的方程组. 数值模拟程序采用拟稳态近似法 (QSSA)^[9], 中心思想是将不同的刚性度的方程分类, 采用不同的公式进行近似计算, 该方法在大气物理的模拟中广泛采用^[10]. QSSA 在保证一定计算精度的同时大大提高了运算速度, 不足之处在于结果可能质量不守恒. 我们的模拟程序克服了这个不足, 采用了质量守恒技术. 为了加快计算时间, 程序的时间步长可以自动调整. 同时为了保证计算精度, 程序还采用精度控制方法:

$$\frac{n_{j+1} - n_j}{n_j} < \varepsilon, \quad (3)$$

利用数值 ε 的大小控制计算精度, ε 越小精度越高.

3. 模拟条件

模型假设等离子体由气体放电产生, 带电粒子主要为电子 e 和正粒子 O_2^+ , N_2^+ , 为保持电中性条件, 正负电荷相同.

各方程式的反应系数由资料查得^[2, 6-8], 其中有些反应系数与大气温度、电子温度有关, 大气温度设为 300 K, 电子温度假设为 2 eV, 约合 23200 K.

初始的时间步长为 t_0 为 10^{-15} s, 程序采用可变步长方法, 在计算过程中, 随着离子数密度的减小, 步长自动增大, 结合精度控制方法, 在保证精度的前提下提高了计算效率.

4. 结果分析

利用数值模拟程序, 模拟了氧等离子体和大气等离子体(大气中同样包含大量氧分子)中的物理化学过程.

4.1. 氧等离子体中臭氧的形成

氧等离子体中初始带电粒子假设为电子和 O_2^+ . 图 1 给出了在初始电子数密度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 条件下, 与臭氧形成过程相关的几种组分: e, O, O^+, O_3 随时间演化图, 其中横坐标为数密度, 纵坐标为

反应时间, 均取对数坐标. 从图中可以看出, 电子在反应开始的短时间内生成 O^{4+} 离子. 游离态氧原子 O 产生的主要反应为 $e + O_2 \rightarrow 2O + e$, 该反应与电子相关. 反应开始后, 由于电子具有较高的数密度, 游离态氧原子 O 迅速产生. 随着电子的衰减, O 生成减缓, 在 0.05 μs 时刻达到最大值 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, 在 1 μs 后氧原子迅速衰减形成臭氧. 游离态氧原子 O 生成的同时, 氧原子与氧分子及其他组分反应生成臭氧 O_3 . 在产生氧等离子体的同时会形成大量的激发态氧分子 $O_2(a^1\Delta_g)$, 激发态氧分子最终生成氧分子.

图 2 给出了不同电子数密度条件下臭氧和氧原子数密度随时间演化图. 从图中可以看出, 随着初始电子数密度的增加, 氧原子的最大数密度和臭氧的最大数密度都增加, 并且与电子初始数密度近似成正比.

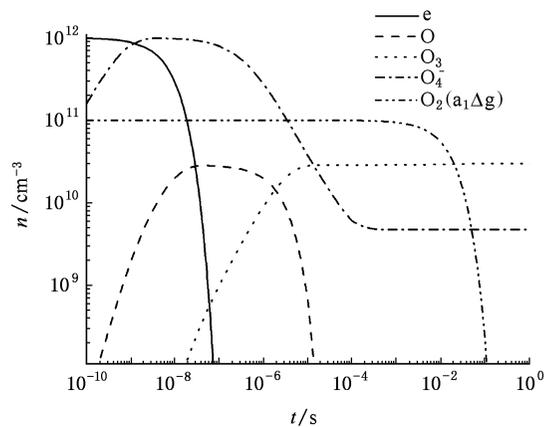


图 1 氧等离子体中主要组分随时间演化图

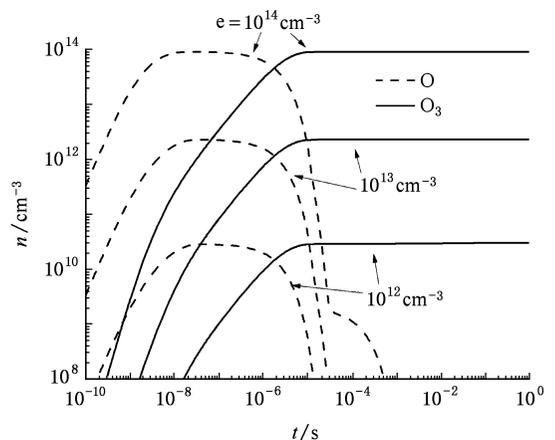


图 2 氧等离子体不同电子初始数密度 O 和 O_3 随时间演化图

4.2 大气等离子体中臭氧形成

大气等离子体是假设在大气中放电产生等离子体, 大气中同样有大量的氧分子. 初始带电粒子为电子, O_2^+ 和 N_2^+ . 图 3 给出了在初始电子数密度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 条件下, 与臭氧形成过程相关的几种组分随时间演化图. 图形与图 1 具有很大差别, 电子衰减过程中首先生成大量的负离子 O_2^- , O_2^- 在 $0.1 \mu\text{s}$ 时刻左右占优, 而后才是 O_4^- 占优^[5]. 游离态氧原子迅速产生, 在 $0.1 \mu\text{s}$ 达到最大值 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, 达到最大的时间比同条件下的氧等离子体长, 最大值比氧等离子体大一个数量级, 这也导致臭氧最大值较氧等离子体中大 1 个数量级. 氧原子形成的同时产生臭氧, 氧原子在 $10 \mu\text{s}$ 后迅速衰减, 形成臭氧. 臭氧分子数密度在 0.1 ms 达到最大值 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, 此后保持一段时间, 在 0.1 s 后迅速衰减. 激发态氧原子的过程与氧等离子体的基本相同.

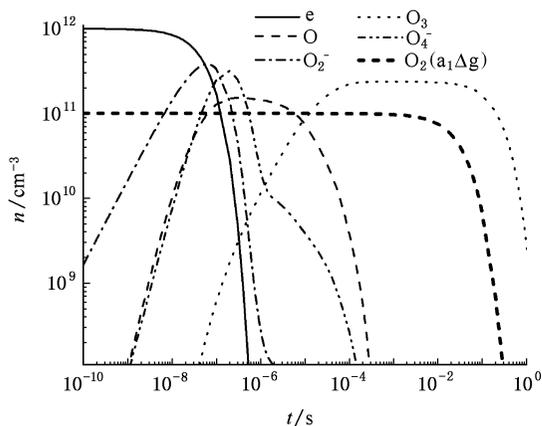


图 3 大气等离子体中主要组分随时间演化图

图 4 给出了不同初始电子数密度条件下臭氧和氧原子数密度随时间演化过程. 从图中可以看出, 随着初始电子数密度的增加, 氧原子和臭氧数密度最大值增加. 但与初始电子数密度不成正比, 初始电子低时较氧等离子体大, 初始电子数密度高时与氧等离子体相同. 氧等离子体中臭氧形成后较为稳定, 但大气等离子体中形成的臭氧不稳定, 臭氧最大数密度保持一段时间后, 臭氧衰减. 初始电子数密度越大, 保持的时间越长. 初始电子数密度 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 条件下可以保持到 10 s .

4.3 脉冲放电大气等离子体中臭氧形成

前面模拟的是单脉冲放电形成等离子体中臭氧

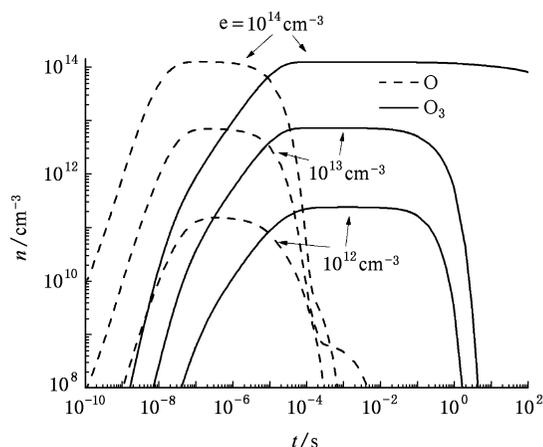


图 4 大气等离子体不同电子初始数密度 O 和 O_3 随时间演化图

的形成过程, 臭氧的最大数密度有限. 为了加大生成臭氧的最大数密度, 可以采用脉冲放电多次产生等离子体, 形成高数密度臭氧.

图 5 和图 6 是初始电子数密度为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 条件下, 脉冲放电 10 次产生臭氧的过程. 我们关心的是臭氧的形成过程, 因此假设每次放电瞬间形成等离子体, 并且电子数密度都是 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. 为了进行对比分析, 我们选取两个放电间隔时间, 图 5 间隔时间是臭氧最大数密度时间 0.1 ms ; 图 6 间隔时间是游离态氧原子最大数密度时间 $1 \mu\text{s}$.

对比两幅图不难发现, 臭氧的最大数密度都是 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 但是达到最大的时间以及持续的时间不同. 放电间隔 0.1 ms 时, 在 1 ms 达到最大值, 但持续的时间较短, 在 10 ms 后急剧衰减. 放电间隔为 $1 \mu\text{s}$ 时, 在 $10 \mu\text{s}$ 秒达到最大值, 最大值也为 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. 最大值持续较长时间, 一直持续到约 0.1 s 才明显衰减. 因此实际的臭氧发生器放电间隔应当选取在氧原子数密度达到最大值的时间.

5. 结 论

本文以大气等离子体物理化学数值模拟程序为基础, 充分考虑氧等离子体和大气等离子体中的组分, 对模型和模拟程序进行改进. 模型中包含 41 种组分及相关的 249 个反应式. 利用改进的数值模拟程序模拟不同条件下氧等离子体和大气等离子体中臭氧的形成过程, 给出了臭氧及与臭氧形成相关的组分数密度随时间的变化过程, 得到了以下结论:

1. 臭氧的形成与游离态氧原子的数密度密切相关, 主要由游离态氧原子反应形成.

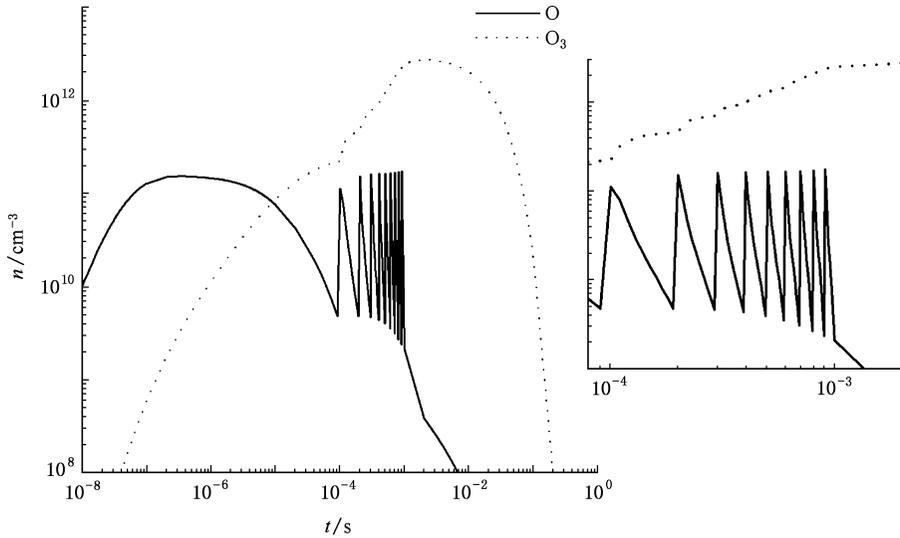


图 5 脉冲放电大气等离子体中 O 和 O₃ 随时间演化图(初始电子数密度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 脉冲间隔 $1 \times 10^{-4} \text{ s}$)

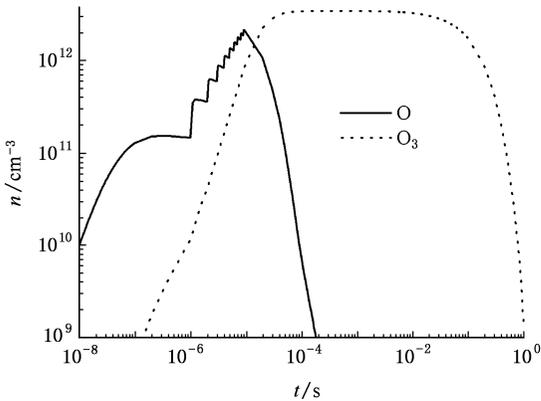


图 6 脉冲放电大气等离子体中 O 和 O₃ 随时间演化图(初始电子数密度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 脉冲间隔 $1 \times 10^{-6} \text{ s}$)

2. 氧等离子体中臭氧最大数密度持续时间较长; 臭氧的最大数密度与初始电子数密度有关, 近似成正比.

3. 大气等离子体中同样可以大量形成臭氧; 在低初始电子数密度条件下, 臭氧最大数密度较氧等离子体中的高, 高电子数密度下基本一致; 臭氧保持一段时间后迅速衰减, 初始电子数密度越高, 持续时间越长.

4. 臭氧最大数密度持续的时间与脉冲放电大气等离子体中放电间隔时间选取相关, 最佳的放电间隔是游离态氧原子达到最大值的时间.

[1] Kimura T, Hattori Y, Oda A 2004 *Japanese Journal of Applied Physics* **43** A 7689
 [2] Yamatake A, Yasuoka K, Ishii S 2004 *Japanese Journal of Applied Physics* **43** A 6381
 [3] Yehia A, Mizuno A, El-Osealy M A M 2004 *Japanese Journal of Applied Physics* **43** A 5558
 [4] Balakrishna P A, Arunagiria A, Rao P G 2002 *Journal of Electrostatics* **56** 77
 [5] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2004 *Chinese Physics* **13** 2174

[6] Vidmar R J 1990 *IEEE Transactions on Plasma Science* **18** 4733
 [7] Brasseur G, Solomon S 1984 *Aeronomy of the Middle Atmosphere* (Boston: D. Reidel Publishing Company)
 [8] Heicklen J 1976 *Atmospheric Chemistry* (New York: Academic Press)
 [9] Hessweth E, Hov O, Isaksen I 1978 *Internal. J. Chem. Kinet* **10** 971
 [10] Wang T J, Li Z K 1996 *Quarterly Journal of Applied Meteorology* **7** 466 (in Chinese) [王体健、李宗恺 1996 应用气象学报 **7** 466]

Numerical simulation of ozone generation in oxygenic plasmas

Ouyang Jianming[†] Shao Fu-Qiu Lin Ming-Dong

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 26 July 2007; revised manuscript received 19 September 2007)

Abstract

The generation processes of ozone in oxygen plasmas and atmospheric plasmas were numerically simulated in this paper. It is concluded that the generation of ozone is closely correlated with free oxygen atoms, and the maximum number density of ozone is correlated with the initial electron number density. The best discharge interval is the time when the number density of oxygen atoms is maximal.

Keywords: plasmas, numerical simulation, ozone generation

PACC: 9410F, 5265

[†] E-mail: oyjm@nudt.edu.cn