

УДК 541.13

## АРГУМЕНТЫ «ЗА» И «ПРОТИВ» ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗДУХА ИЛИ КИСЛОРОДА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ОЗОНА

Самойлович В.Г.<sup>1</sup>, Абрамович Л.Ю.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

<sup>2</sup>*Всероссийский электротехнический институт имени В.И. Ленина, г. Москва*

Рассмотрено влияние исходного газа (осушенного воздуха и кислорода) на процесс синтеза озона в барьерном разряде, на структуру и параметры станций озонирования, на условия эксплуатации озонаторного оборудования, на экономические показатели процесса производства озона. Проведена сравнительная оценка эксплуатационных затрат на получение озона из воздуха и из кислорода.

Расширение масштабов промышленного применения озона повысило требования к экономическим и эксплуатационным характеристикам процессов его производства. Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на эти показатели, является исходный газ, из которого синтезируют озон. В современных промышленных озонаторах таким газом является осушенный воздух или осушенный кислород (с незначительными примесями азота и аргона).

В то время, как за рубежом уже длительное время наблюдается ярко выраженная тенденция применения кислорода на вновь строящихся высокопроизводительных озонаторных станциях и перевода старых станций с воздуха на кислород, в России за последние годы были введены в эксплуатацию не только станции озонирования, в которых используется кислород, но и станции, в которых для производства озона используется воздух. Из этого следует, что в нашей стране до сих пор не выработан единый подход к выбору исходного газа и что необходима объективная оценка всех аргументов «за» и «против» использования кислорода или воздуха на проектируемых и строящихся станциях озонирования.

### **1. Влияние исходного газа на процесс синтеза озона в барьерном разряде**

Получение озона в промышленных масштабах осуществляется в основном с помощью барьерного разряда, поддерживаемого в потоке кислорода или воздуха при давлениях в диапазоне 0,13-0,2 МПа (абс.).

Активная мощность, вводимая в барьерный разряд, описывается известной формулой Мэйтли:

$$P = 4 f C_{\Delta} U_b \{U_p - U_b (C_{\Delta} + C_d)/C_{\Delta}\} \quad (1),$$

где  $f$  – частота питающего напряжения,  $C_{\Delta}$  и  $C_d$  – ёмкость диэлектрического барьера и разрядного промежутка, соответственно,  $U_b$  – напряжение горения разряда,  $U_p$  – амплитуда питающего напряжения.

Так как  $U_b$  и  $C_d$  для воздуха мало отличаются от аналогичных величин для кислорода, мощности барьерных разрядов в этих газах при одинаковых остальных параметрах, входящих в формулу (1), примерно равны. Следует также отметить, что при более высоком содержании озона в рабочем газе (а, как будет показано ниже, именно это имеет место в случае использования кислорода) величина  $U_b$  оказывается выше. Однако, вследствие незначительности эффекта, и это обстоятельство при дальнейшем рассмотрении не будет принято во внимание.

Процесс синтеза озона в барьерном разряде состоит из двух стадий, на первой из которых в исходном газе происходит диссоциация молекулярного кислорода, а на второй – образование озона из атомарного кислорода. На обеих стадиях, наряду с перечисленными прямыми процессами, существуют и обратные процессы, имеющие противоположную направленность.

При этом не вся мощность, определяемая формулой (1), идёт на получение озона. Часть её (и, к сожалению, наибольшая) расходуется на тепловые потери, которые, во избежание перегрева газа и вызванного этим усиления термического разложения образующегося озона, отводятся системой водяного охлаждения разрядного промежутка. Количественное соотношение между полезно и бесполезно затраченной мощностью барьерного разряда сильно зависит от состава используемого газа. Так в случае кислорода на синтез озона затрачивается ~12-14% всей мощности, а в случае воздуха – до ~8%.

Не вдаваясь в подробности протекания физико-химических процессов при синтезе озона (они обстоятельно рассмотрены в монографиях [1-3]), остановимся на некоторых отличиях генерации озона барьерным разрядом в кислороде и в воздухе.

В случае использования осушенного кислорода концентрация озона, получаемого в современных озонаторах, обычно составляет 6-8 вес. %, а удельные энергозатраты на получение озона (при концентрации озона ~8 вес.%) – 8-10 кВт.ч/кг  $O_3$ . При увеличении вводимой в разряд мощности (и при сохранении неизменного расхода кислорода) концентрация озона растёт и в современных генераторах озона может достигать величины, равной 18 вес. %. Необходимо, однако, отметить, что с ростом мощности разряда повышается температура газа в разрядном промежутке, увеличивается скорость разложения вновь образующегося озона, снижается выход озона, и как следствие этого,

растут удельные энергозатраты. При синтезе озона из кислорода практически единственным конечным продуктом является озон.

В случае использования осушенного воздуха концентрация озона, получаемого в современных озонатора обычно составляет 1,5-2,5 вес. %, а удельные энергозатраты на получение озона (при концентрации озона ~2 вес. %) – 13-16 кВт.ч/кг O<sub>3</sub>.

При синтезе озона из воздуха, наряду с озоном, образуются оксиды азота (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), суммарное количество которых может достигать 10 об. % производимого озона. Реагируя с парами воды, оставшимися в воздухе, некоторые оксиды (NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) приводят к образованию азотной кислоты, которая может вызывать разрушение внутренних элементов аппаратуры, не обладающих коррозионной устойчивостью. Другие оксиды азота (NO и N<sub>2</sub>O) выбрасываются в атмосферу и неблагоприятно влияют на экологию окружающей среды. По мере повышения мощности барьерного разряда суммарное количество образующихся оксидов азота увеличивается. С этим обстоятельством связан эффект «отравления» разряда, состоящий в том, что присутствие NO вызывает появление цепочек реакций «каталитической» рекомбинации атомов кислорода и «каталитической» диссоциации молекул озона. Следствием этого эффекта является полное разложение вновь образующегося озона при некоторой его предельной концентрации, величина которой обычно составляет 4-6 вес. %.

## **2. Влияние исходного газа на структуру и параметры установки озонирования**

Установка озонирования, как правило, состоит из четырёх функциональных блоков, которыми являются система получения и подготовки исходного газа, генератор озона с электрическим источником питания, контактный реактор и аппарат разложения остаточного озона. В случае кислорода иногда добавляется пятый функциональный блок – система повторного использования отработанного кислорода.

### Система получения и подготовки исходного газа

В случае применения в качестве исходного газа кислорода, для его получения на месте использования может служить установка разделения воздуха, основанная на селективной адсорбции компонентов воздуха определённо подобранными сорбентами. Возможно также получение кислорода путём испарения «привозного» жидкого кислорода, произведенного криогенным методом на специализированном предприятии. Получение кислорода криогенным методом на месте использования применяется крайне редко и только для установок озонирования очень большой производительности.

Газообразный кислород, полученный при испарении жидкого кислорода, содержит очень мало примесей: его чистота превышает 99,5 об. %. В случае же использования адсорбционного метода разделения воздуха чистота полученного кислорода обычно находится в диапазоне 90-95 об. %. Основными примесями при этом являются азот и аргон. Для обоих вариантов получения кислорода его влагосодержание соответствует температуре точки росы, не превышающей минус 65 °С при давлении 0,1 МПа (абс.).

Цикл работы адсорбционной установки разделения воздуха состоит из последовательных этапов продуцирования кислорода и регенерации сорбента. При напорном режиме работы, называемом также методом PSA (Pressure Swing Adsorption), первый этап выполняется при давлении 0,2 – 1,0 МПа, а второй, как правило, – при атмосферном давлении. В случае безнапорного режима работы, называемого также методом VSA (Vacuum Swing Adsorption), первый этап проходит при атмосферном давлении, а второй – при давлении ниже атмосферного. Для осуществления непрерывного процесса разделения воздуха адсорбционная установка комплектуется несколькими поочередно работающими адсорберами. Для напорного режима отношение объёма расходуемого воздуха к объёму получаемого кислорода равно примерно 15:1, а для безнапорного – 5:1.

Если в качестве исходного газа применяется воздух, он отбирается из окружающего пространства и проходит системе подготовки стадии компрессии, охлаждения, осушки и фильтрации. Для снижения влагосодержания воздух пропускается через адсорбционную установку осушки, работающую в нагревном или безнагревном режиме и обеспечивающую поддержание температуры точки росы в выходящем воздухе на уровне, не превышающем минус 60 °С при давлении 0,1 МПа (абс.).

#### Генератор озона с электрическим источником питания

Конструктивное исполнение генератора озона и его источника питания не зависит от используемого газа. Это, однако, никоим образом не относится к их техническим параметрам. Так, например, при одинаковой затрачиваемой мощности и одинаковых расходах исходного газа производительность одного и того же генератора озона при использовании кислорода примерно в 2-2,5 раза больше, чем при использовании воздуха. Соответственно и концентрация озона в кислороде при тех же условиях получается во столько же раз больше, чем в воздухе. По причинам, рассмотренным в предыдущем разделе, предельные концентрации озона, достигаемые при использовании кислорода, имеют величину в несколько раз большую, чем при использовании воздуха. Количество воды, требуемой для охлаждения генератора озона, использующего кислород, на 40-50% меньше, чем для генератора озона той же производительности, использующего воздух.

При равных производительностях по озону габаритные размеры генератора озона и источника питания (а для последнего и его номинальная мощность) в случае использования кислорода существенно меньше, чем в случае использования воздуха.

#### Контактный реактор

При озонировании воды габариты контактного реактора, обеспечивающего взаимодействие озона с водой, существенно зависят от используемого газа. В случае кислорода генератор озона обеспечивает более высокую, чем в случае воздуха, концентрацию озона в газе. При этом, согласно закону Генри, повышение концентрации озона в газовой фазе в равновесных условиях приводит к более высокой концентрации озона в жидкости, и, как следствие, к ускорению происходящих в воде реакций. В результате, снижается требуемое время удержания обрабатываемой воды в реакторе, что позволяет уменьшить габариты реактора. Другим фактором, приводящим в случае кислорода к снижению размеров реактора, диспергаторов, трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры, является меньший объёмный расход газа, поступающего в реактор.

#### Аппарат разложения остаточного озона

Для снижения концентрации остаточного озона в газе, выбрасываемом в атмосферу после контактного реактора, до безопасной для населения и окружающей природы величины применяются аппараты термокаталитического или термического типа. В обоих случаях, электроэнергия, потребляемая аппаратами разложения остаточного озона, и их габариты тем больше, чем выше их производительность по обрабатываемому газу. Поскольку для кислорода при одинаковом количестве производимого озона количество газа, поступающего в аппарат из контактного реактора, будет меньше, чем в случае воздуха, потребление электроэнергии на разложение остаточного озона и габаритные размеры аппарата разложения оказываются ниже.

#### Система повторного использования отработанного кислорода

Эта система иногда добавляется к установке озонирования, в которой используется кислород. Она обеспечивает осушку и повторное использование отработанного кислорода, выходящего из контактного реактора. Подобные системы, благодаря пониженной потребности в «свежем» кислороде, позволяют уменьшить эксплуатационные затраты, но одновременно их использование существенно увеличивает капитальные вложения и усложняет эксплуатацию озонаторного оборудования. Поэтому область применения этих систем, в основном, ограничена озонаторными установками очень высокой производительности.

### **3. Влияние исходного газа на условия эксплуатации озонаторного оборудования**

Использование в качестве исходного газа кислорода вместо воздуха приводит к определенному усложнению эксплуатации озонаторного оборудования. Основной причиной этого является то, что в воздушной среде с повышенным (более 23 об. %) содержанием кислорода многие вещества и материалы образуют системы, характеризующиеся повышенной взрыво- и пожароопасностью. Поэтому одним из требований безопасности при работе с кислородом является недопустимость превышения в воздухе рабочих помещений предельной концентрации кислорода, равной 23 об. % [4]. Для реализации этого условия рабочие помещения с озонаторным оборудованием снабжаются устройствами, выдающими световые и звуковые сигналы и включающими аварийную вентиляцию при близком подходе концентрации кислорода в воздухе помещений к указанной предельно допустимой величине. Одновременно должны быть приняты действенные меры по прекращению дальнейшего поступления кислорода в озонаторное оборудование. Возобновление эксплуатации озонаторной установки допустимо лишь после обнаружения и полного устранения причин, вызвавших утечку кислорода в рабочее помещение.

В процессе ремонта необходимо перед вскрытием озонаторного оборудования или трубопроводов, заполненных кислородом, продуть их внутренний объём воздухом (с содержанием масла не более 10 мг/м<sup>3</sup>) до получения концентрации кислорода в выходящем газе ниже 23 об. %. При этом запрещается сбрасывать в рабочее помещение газ, выходящий из оборудования при продувке.

### **4. Влияние исходного газа на экономические показатели процесса производства озона**

Известно большое количество работ зарубежных авторов [например, 5-8], посвященных определению стоимости производства озона при использовании кислорода и воздуха. Однако, поскольку все цены (не исключая и тех, которые относятся к озону) имеют обыкновение непредсказуемо изменяться во времени и пространстве, нам представлялось целесообразным применительно к московским тарифам 2005 года на электроэнергию, водоснабжение и жидкий кислород провести оценочный расчёт величины эксплуатационных расходов на производство 1 кг озона при использовании в качестве исходных газов кислорода или воздуха. Во внимание принимались эксплуатационные расходы (без затрат на обслуживание и ремонт

оборудования) на технологических этапах получения и подготовки исходного газа, синтеза озона, разложения остаточного озона перед выбросом в атмосферу. При этом не учитывалась электроэнергия, потребляемая насосами и вторичными цепями.

При расчётах использовались параметры озонаторов типа SMA/SMO фирмы WEDECO AG (Германия), предназначенных для синтеза озона из воздуха и из кислорода. Расчёт затрат энергии на компрессию воздуха проводился по формуле для изотермического сжатия, принимая КПД равным 0,57. При расчётах затрат энергии на осушку воздуха и на разложение остаточного озона использовались соответственно данные для осушителей воздуха и термokatалитических аппаратов разложения остаточного озона, выпускаемых ОАО «КУРГАНХИММАШ» (г. Курган, Россия). При расчете затрат энергии на получение кислорода методом PSA использовались данные для генераторов кислорода НПК «ПРОВИТА» (г. Санкт-Петербург, Россия), а методом VSA – данные, приведенные в работе [9].

В таблице 1 представлены расчётные величины потребностей в воздухе, кислороде, охлаждающей воде и электроэнергии для получения 1 кг озона.

Таблица 1

Исходный газ – воздух							
Генератор озона				Установка осушки воздуха		Аппарат разложения остаточного озона	Суммарный расход энергии
Концентрация озона в воздухе	Количество воздуха на входе	Количество охлаждающей воды	Расход энергии на синтез озона	Режим работы	Расход энергии на компрессию и осушку воздуха	Расход энергии на разложение озона	
30 г/м <sup>3</sup> (2,3 вес.%)	33,3 м <sup>3</sup>	2,7 м <sup>3</sup>	13,3 кВт.ч	нагрев-ный или безнагрев-ный	4,7 кВт.ч	0,6 кВт.ч	
Исходный газ – кислород							
Генератор озона				Установка получения кислорода		Аппарат разложения остаточного озона	Суммарный расход энергии
Концентрация озона в кислороде	Количество кислорода на входе	Количество охлаждающей воды	Расход энергии на синтез озона	Режим работы	Расход энергии на компрессию и разделение воздуха	Расход энергии на разложение озона	
102 г/м <sup>3</sup> (7 вес.%)	9,8 м <sup>3</sup>	1,5 м <sup>3</sup>	7,3 кВт.ч	напорный (PSA)	12,7 кВт.ч	0,2 кВт.ч	
				безнапорный (VSA)	4,9 кВт.ч	0,2 кВт.ч	12,4 кВт.ч

Как видно из таблицы 1, расход воды на охлаждение генератора озона в случае кислорода почти в два раза меньше, чем в случае воздуха. Суммарный же расход электроэнергии при получении кислорода методом PSA примерно на 10% больше, а

при получении кислорода методом VSA примерно на треть меньше, чем в случае воздуха.

Используя данные, приведенными в таблице 1, и действующие в г. Москве в 2005 г тарифы на электроэнергию и водоснабжение (Приложения №1 к постановлению РЭК Москвы от 15.12.2004 №63), были рассчитаны стоимости производства 1 кг озона из воздуха и из кислорода. Результаты этих расчётов представлены в таблице 2

Таблица 2

<b>Исходный газ – воздух</b>					
Тариф на электроэнергию (руб./кВт.ч)	Стоимость электроэнергии (руб./кг О <sub>3</sub> )	Тариф на воду* (руб./м <sup>3</sup> )	Стоимость воды (руб./кг О <sub>3</sub> )	Суммарная стоимость озона (руб./кг О <sub>3</sub> )	
1,22	22,7	10,75	29,0	51,7	
<b>Исходный газ – кислород</b>					
Метод получения кислорода	Тариф на электроэнергию (руб./кВт.ч)	Стоимость электроэнергии (руб./кг О <sub>3</sub> )	Тариф на воду* (руб./м <sup>3</sup> )	Стоимость воды (руб./кг О <sub>3</sub> )	Суммарная стоимость озона (руб./кг О <sub>3</sub> )
PSA	1,22	24,6	10,75	16,13	40,7
VSA	1,22	15,1	10,75	16,13	31,2

\*/Примечание: В тариф на использование водопроводной воды не включена составляющая стоимости канализации отработанной воды, так как на многих водопроводных станциях и, в том числе, на Восточной и Рублёвской станциях г. Москвы охлаждение генераторов озона осуществляется водопроводной водой, которая затем подаётся не в канализацию, а в контактный реактор станции.

Как видно из таблицы 2, наиболее дорогим является озон, полученный из воздуха, затем по убыванию цены следуют озон из кислорода, полученного методом PSA, и озон из кислорода, полученного методом VSA.

Для полноты картины была рассчитана также стоимость 1 кг озона, производимого из кислорода, получаемого при испарении привозного жидкого кислорода на месте его использования. В этом случае из составляющих стоимости озона выпадают расходы на получение кислорода (методом PSA или VSA), но добавляется стоимость привозного жидкого кислорода. Поскольку отпускная цена жидкого кислорода имеет очень большой разброс в зависимости от поставщика и разового количества доставляемого продукта, для расчёта была выбрана минимальная известная нам цена, составлявшая с доставкой и НДС 4950 рублей за 1 т жидкого кислорода. Исходя из этой цены и учитывая, что 1 т жидкого кислорода соответствуют 700 м<sup>3</sup> газообразного кислорода при температуре 0<sup>0</sup>С и нормальном атмосферном давлении, получаем стоимость количества жидкого кислорода (9,9 м<sup>3</sup> согласно таблице 1), необходимого для получения 1 кг озона, равную примерно 70 рублям. Эта и другие величины, определяющие эксплуатационные расходы на производства 1 кг озона при использовании привозного жидкого кислорода, представлены в таблице 3.



Таблица 3

<b>Исходный газ – кислород, получаемый при испарении привозного жидкого кислорода</b>					
Стоимость жидкого кислорода руб./кг O <sub>3</sub>	Тариф на электроэнергию (руб./кВт.ч)	Стоимость электроэнергии (руб./кг O <sub>3</sub> )	Тариф на воду* (руб./м <sup>3</sup> )	Стоимость воды (руб./кг O <sub>3</sub> )	Суммарная стоимость озона (руб./кг O <sub>3</sub> )
70	1,22	9,15	10,75	16,13	95,3

\*/ См. примечание к таблице 2.

Как видно из таблицы 3, стоимость производства озона из привозного жидкого кислорода существенно превышает не только стоимость производства озона из кислорода, полученного методами PSA и VSA, но и стоимость производства озона из воздуха. Необходимо, однако, отметить, что фактическое превышение стоимости будет несколько меньше, если учесть экономию расходов на обслуживание и ремонт отсутствующей в данном случае адсорбционной установки разделения воздуха.

## 5. Заключение

Использование кислорода в качестве исходного газа при промышленном производстве озона обеспечивает ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с использованием воздуха.

В случае использования кислорода концентрация озона, производимого в современных генераторах озона, обычно составляет 6-8 вес.% и может достигать 18 вес.%. В случае же использования воздуха концентрация получаемого озона обычно составляет 1,5-2,5 вес. %, а верхний предел достигаемых концентраций ограничен величиной 4-6 вес. %.

Удельные энергозатраты на получение озона из кислорода обычно составляют 8-10 кВт.ч/кг O<sub>3</sub> (при концентрации озона ~ 8 вес.%), в то время как удельные энергозатраты на получение озона из воздуха обычно составляют ~13-16 кВт.ч/кг O<sub>3</sub> (при концентрации озона ~2 вес. %).

При одинаковой затрачиваемой мощности и одинаковых расходах исходного газа производительность одного и того же генератора озона при использовании кислорода примерно в 2-2,5 раза больше, чем при использовании воздуха.

Количество воды, требуемой для охлаждения генератора озона, использующего кислород, на 40-50% меньше, чем для генератора озона той же производительности, использующего воздух.

В то время, как при синтезе озона из воздуха, наряду с озоном, образуются оксиды азота, содержание которых в конечном продукте может достигать 10 об.%, в озоне синтезированном из кислорода, оксиды азота практически отсутствуют.

В случае кислорода, благодаря в несколько раз более высокой, чем в случае воздуха, концентрации озона, при равных производительностях озонаторной установки удаётся существенно снизить размеры её отдельных элементов (генератора озона, электрического источника питания, контактного реактора, аппарата разложения остаточного озона, трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры).

Оценочный расчёт эксплуатационных затрат на производство озона из кислорода и воздуха показывает, что (здесь и сейчас) наименьшими являются затраты для озона из кислорода, полученного методом VSA, несколько большими для озона из кислорода, полученного методом PSA, ещё большими для озона из воздуха и самыми большими для озона из кислорода, полученного при испарении привозного жидкого кислорода.

Принимая во внимание изложенные выше факты, следует сделать вывод, что сохраняющаяся у части отечественных производителей и потребителей озонаторного оборудования приверженность к получению озона из воздуха не имеет под собой достаточно веских оснований. Используемые иногда ссылки на, якобы, повышенную опасность широкого применения кислорода опровергаются многолетним успешным его использованием на станциях озонирования, работающих как за рубежом, так и в нашей стране (водопроводная станции «Малиновая Гряда» и Слудинская водопроводная станция в г. Нижний Новгород, Чусовская водопроводная станция в г. Пермь). Немаловажным, по нашему мнению, аргументом в пользу безопасности применения кислорода с соблюдением соответствующих правил эксплуатации является и то обстоятельство, что кислород в качестве побочного продукта без проблем производится электролизными установками, работающими на отечественных и зарубежных атомных электростанциях.

### Литература

1. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. – М.: Изд-во Московского университета, 1989 г.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. - М.: Изд-во МГУ, 1989 г.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. - М.: Изд-во МГУ, 1998 г.
4. Правила безопасности при производстве и потреблении продуктов разделения воздуха, ПБПРВ-88. - М.: Изд-во «Металлургия», 1990 г.
5. Merz E., Gaia F. Comparison of economics of various generation systems, Proc. of 9-th Ozone World Congress , N.Y., USA, 1989, v.2, p.69-93

6. Schulhof P. The price of ozonation, Proc. of 9-th Ozone World Congress , N.Y., USA, 1989, v.2, p.37-48
7. Masschelein W.J Ozone generation: Use of air, oxygen or air simpsonized with oxygen. Ozone Science & Engineering, 20, №3, 1998, 191-203
8. Wunsch A.K., Darpin C. The cost-effectiveness of ozone systems, Proc. of 9-th Ozone World Congress , N.Y., USA, !989, v.2, p.48-55
9. Nakamoto S., Yokomi T. High concentration and large capacity plate type ozone generator, Proc. of 12-th World Congress of IOA, Lille, France, 1995, v.2, p. 131-140