

BEDEUTUNG DER LUFTAUFBEREITUNG BEI DER OZONERZEUGUNG

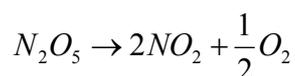
Eine im hohen Grad getrocknete Luft ist die Voraussetzung für die Herstellung von starken Ozonkonzentrationen unter normalen industriellen Bedingungen.

Aufgrund der Glimmentladung, der die Luft unterworfen wird, enthält das Ozon Spuren von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, hauptsächlich N_2O_5 und inertem NO_2 .

Unter normalen Voraussetzungen beträgt das Molarverhältnis von Ozon zu Stickstoffpentoxid 100 : 1 ,

$$\text{also } \frac{O_3}{N_2O_5} \approx 100$$

Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5 sind farblose, an der Luft zerfließliche Kristalle, welche bei 303 K schmelzen. Diese recht unbeständige Verbindung zerfällt rasch, oft auch schon bei Zimmertemperatur:



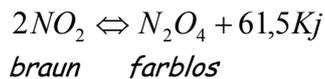
Sie besitzt stark oxidierende Eigenschaften und reagiert mit Wasser unter Salpetersäurebildung gemäß folgender Reaktion:



Fehlt es also an zur Bildung von Salpetersäure benötigtem Wasser, so wird keine oder nur eine dem vorhandenen Wasseranteil entsprechende Menge an Salpetersäure entstehen.

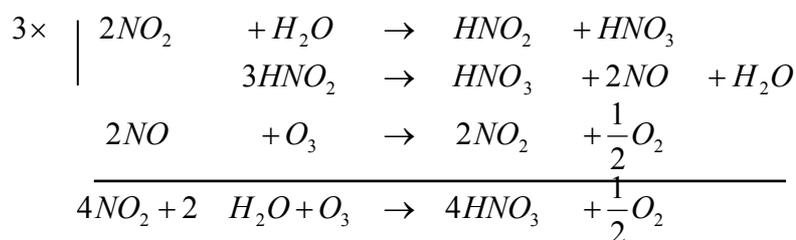
Stickstoffdioxid NO_2 ist ein braunrotes, charakteristisch riechendes und stark giftiges Gas, das sich leicht verflüssigen lässt. Die Flüssigkeit ist kurz unterhalb des Siedepunktes (295,4 K) rotbraun, wird beim Abkühlen immer heller und schließlich

farblos. Es erstarrt bei 262,8 K zu farblosen Kristallen. Erwärmt man umgekehrt das Gas von Zimmer-Temperatur ausgehend, so nimmt die Intensität der braunroten Farbe zu. Die Farbänderung rührt daher, dass sich das braune Stickstoffdioxid NO_2 im Gleichgewicht mit farblosem Distickstoff-Tetroxid (Stickstofftetroxid) N_2O_4 befindet:



und dass sich das obige Gleichgewicht entsprechend der positiven Wärmetönung mit steigender Temperatur nach links, mit fallender Temperatur nach rechts verschiebt. Und zwar sind bei 300 K : 20%, bei 323 K : 40% des N_2O_4 in NO_2 gespalten.

N_2O_4 steht in seiner Zusammensetzung zwischen dem Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 und dem Salpetersäureanhydrid N_2O_5 und kann als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Salpeter-Säure aufgefasst werden. Dementsprechend reagiert N_2O_4 (bzw. NO_2) mit Wasser unter Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure; erstere zersetzt sich leicht in Salpetersäure und Stickoxid, so dass letzten Endes nur Salpetersäure entsteht:



Da bei Gegenwart von 100 Mol O_3 ein Mol NO_5 entsteht, würde die größtmögliche HNO_3 -Bildung 26 g je Kg produzierten Ozons betragen. Dazu sind ca. 3,75 g Wasser für 1 Kg O_3 notwendig. Der Wassergehalt ist jedoch vom Trockenheitsgrad und der dem Ozonerzeuger zugeführte Luftmenge abhängig. Die beiliegende Tabelle zeigt die Bildung von Salpetersäure pro erzeugtem Kg O_3 an, u.zw. in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration C und vom Trockenheitsgrad der Luft (Taupunkt der getrockneten Luft).

Hieraus ist ersichtlich, dass zur Vermeidung von korrosiven Ablagerungen der Trockenheitsgrad und die Ozonkonzentration der Luft möglichst große Werte erreichen müssen.

Aktiviertes Aluminiumoxid (Alugel) wird im Allgemeinen von Fachleuten dem Silikagel vorgezogen, da es zur Trocknung von Luft vor Eintritt in die Ozonerzeuger wirtschaftlicher und auch sicherer ist. Aluminiumoxid liefert zudem tiefere Taupunkte und ist gegenüber Wassertropfen bzw. Wasseraerosolen unempfindlicher.

Alugel ist besonders abriebfest und eine Füllung verfügt deshalb über eine verhältnismäßig lange Lebensdauer. Die Wärmeleitfähigkeit ist außerdem um 60% höher als diejenige von Silikagel und gestattet somit eine günstigere Regeneration der Adsorberfüllung. Hinzu kommt noch, dass die von Natur aus kugelförmigen Adsorbensgranulate die Druck- und Reibungsverluste beim Luftdurchgang bedeutend herabsetzen.

Der mit aktiviertem Aluminiumoxid erzielte Luft-Taupunkt liegt im Allgemeinen weit unter 213 K.

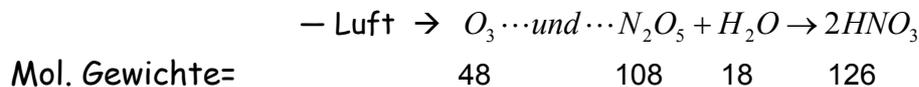
Dieser Vorteil wirkt sich gerade bei Anwendung starker Ozonkonzentrationen auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffs für Ozoneure und Ozonluftleitungen besonders günstig aus.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass häufige Betriebs-Störungen bei früheren Anlagen zumeist auf eine ungenügende Lufttrocknung zurückzuführen waren.

Salpetersäure setzt sich gewöhnlich auf der Innenwand des Ozonröhrenbündels ab, weshalb hier die Verwendung von Edelstahl für alle Metallteile unumgänglich ist. Die Stahlqualität (Anteil an Cr -Ni -Mo) muss im Hinblick auf die Korrosionsfestigkeit einmal gegen Salpetersäure, zum anderen gegen etwaige im Kühlwasser gelöste und auf die Materialbeständigkeit sich ungünstig auswirkende Substanzen sorgfältig ausgewählt werden.

Der Einfluss des Taupunkts der Trockenluft auf die Ozonerzeugung ist ebenfalls in Betracht zu ziehen. So wurde ein Produktionsabfall von ca. 15% festgestellt, wenn der Taupunkt von 223 K auf 253 K anstieg.

Aufgrund vorgenannter Angaben und Erfahrungswerte kann folgende Stöchiometrische Gleichung zur Berechnung der Salpetersäurebildung unter gegebenen Betriebsbedingungen aufgestellt werden:



Zieht man in Betracht, dass bei einem vorhandenen Molverhältnis von 1 Mol N_2O_5 zu 100 Molen O_3 in Gegenwart von überschüssigem oder stöchiometrisch zumindest benötigtem Wasserdampfanteil in der Trockenluft 22,5 g N_2O_5 je Kg O_3 entstehen, so folgt aus obiger Gleichung, dass somit 26 g Salpetersäure je Kg Ozon gebildet werden. Voraussetzung dafür ist, dass der Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei einer Ozonproduktion von 1 Kg O_3 mindestens 3,75 g H_2O beträgt.

Nimmt man als Rechnungsbasis eine Dichte der Luft bei 293 K von 1.2 Kg/m³ an, so werden zur Erzeugung von 1 Kg O_3

bei $C = 12 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ Luft: $83,33 \text{ m}^3 = 100 \text{ Kg}$ Luft benötigt und

bei $C = 18 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ Luft: $55,55 \text{ m}^3 = 66,67 \text{ Kg}$ Luft benötigt.

Hieraus errechnet sich der tatsächlich gebildete Gewichtsanteil an Salpetersäure bei einem Taupunkt von 213 K.

Dementsprechend beträgt der Gewichtsanteil erzeugter Salpetersäure:

$$\text{bei } C = 12 \text{ gO}_3/\text{m}^3 \text{ Luft: gebildetes } HNO_3 : \frac{126 \times 100}{12 \times 1000} = 1,05 \times t(\text{gHNO}_3 / \text{KgO}_3)$$

$$\text{bei } C = 18 \text{ gO}_3/\text{m}^3 \text{ Luft: gebildetes } HNO_3 : \frac{126 \times 66,67}{18 \times 1000} = 0,47 \times t(\text{gHNO}_3 / \text{KgO}_3)$$

$$\text{bei } C = 32 \text{ gO}_3/\text{m}^3 \text{ Luft: gebildetes } HNO_3 : \frac{126 \times 37,5}{32 \times 1000} = 0,15 \times t(\text{gHNO}_3 / \text{KgO}_3)$$

$t = \text{Wasserdampfgehalt in mg } H_2O / \text{Kg Luft.}$

Weiter Werte über Salpetersäurebildung bei der Ozonherstellung in Abhängigkeit vom Taupunkt der verwendeten Trockenluft sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

Bei höheren Taupunkten als 231 K (bei $C = 18 \text{ g O}_3 / \text{m}^3 \text{ n Luft}$) bleibt neben des zur Salpetersäurebildung benötigten Wassers auch noch ungebundenes, überschüssiges Wasser vorhanden.

Der maximale gewichtsmäßige Anteil an gebildeter Salpetersäure beträgt demnach 26 g/Kg O_3 sobald der Wassergehalt der Luft, bezogen auf 1 Kg erzeugten Ozons, den Wert von 3,75 g H_2O überschreitet.

© Lajos Rácz

| Taupunkt °K | Wassergehalt mg $\text{H}_2\text{O} / \text{kg O}_3$ | O ₃ -Konzentration 12, Luftgewicht 100 kg | | O ₃ -Konzentration 18, Luftgewicht 66,67 kg | |
|----------------|---|--|--|---|--|
| | | Gewichtsanteil g $\text{H}_2\text{O} / \text{Kg O}_3$ | Gewichtsanteil g $\text{HNO}_3 / \text{Kg O}_3$ | Gewichtsanteil g $\text{H}_2\text{O} / \text{Kg O}_3$ | Gewichtsanteil g $\text{HNO}_3 / \text{Kg O}_3$ |
| 213 | 7 | 1,05 | 7,35 | 0,47 | 3,25 |
| 218 | 13 | 1,30 | 9,10 | 0,86 | 5,64 |
| 220 | 18 | 1,80 | 12,60 | 1,2 | 8,46 |
| 223 | 23 | 2,30 | 16,10 | 1,53 | 10,81 |
| 228 | 43 | 4,30 | - | 2,86 | 20 |
| 229 | 47 | Wasser | - | 3,31 | 23,17 |
| 231 | 62,5 | im Überschuss | | 4,16 | 29,12 |
| 233 | 77 | zum vorhandenen N_2O_5 | | | |

Werte auf Atmosphärendruck bezogen: 1 m³ Luft bei 293 °K ca. 1,2 kg !