

“Wasseraufbereitung mit Chemischen und Photochemischen Methoden”

Seminar FH - Münster, 21.02.2019

Grundlagen Ozon

Dr. Manfred Salvermoser

Inhalt:

0.) Wer/was ist WEDECO & Xylem ?

1.) Was ist Ozon?

2.) Wie wird Ozon ge/be-messen?

3.) Wie wird Ozon hergestellt?

4.) Wie funktionieren kommerzielle Ozone Generatoren?

5.) Wie hoch ist die maximal mögliche Ozonerzeugungseffizienz?

6.) Warum sind hohe Ozon Konzentrationen von Interesse?

7.) Wie kommt Ozon ins Wasser ?

8.) Was ist so besonders an WEDECO Ozon Generatoren?

0.) Wer/was ist WEDECO & Xylem ?

WEDECO

a xylem brand

We address Customer Challenges across the Water Cycle

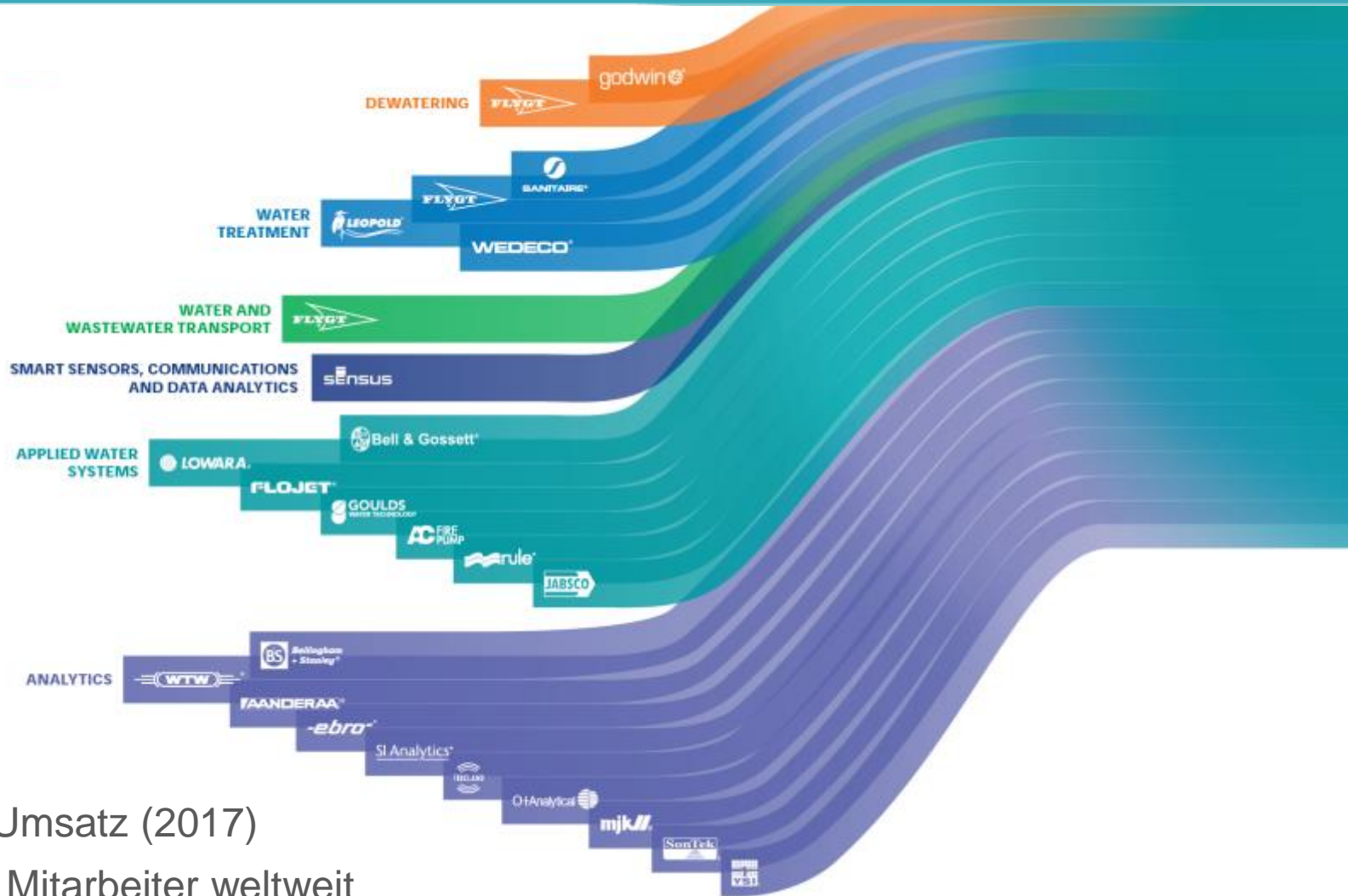
Our vision is simple.

We devote our technology, time and talent to advance the smarter use of water.

We look to a future where global water issues do not exist.

xylem
Let's Solve Water

Was ist Xylem – die Xylem Brands



- \$ 4.7 Mrd Umsatz (2017)
- Ca. 16,000 Mitarbeiter weltweit
- Aktiv in > 150 Ländern

Wedeco Production & Services in Herford



> 100 Mio.\$ Umsatz
Knapp 300 Mitarbeiter

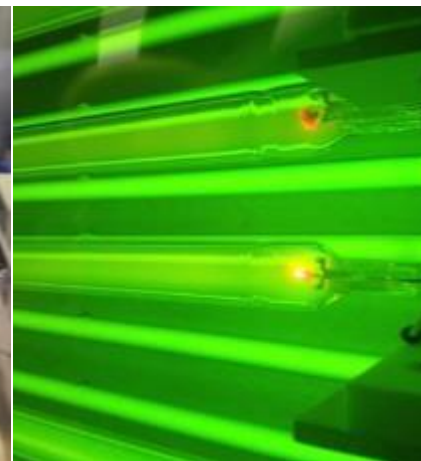


Leading global Player for UV Disinfection & Ozone Oxidation Systems and Services

Wedeco UV Lamp Manufacturing in Essen



- Output ca. 85,000 UV-Lampen/Jahr
- Ca. 20 Mitarbeiter
- Lampen **Produktion** UND **F&E** unter einem Dach



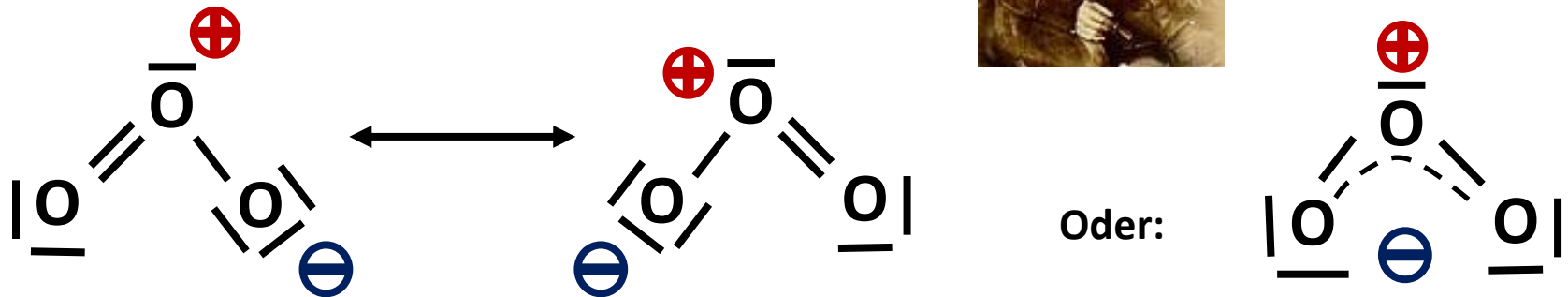
1.) Was ist Ozon?

Ozon (O_3) gibt es auf der Erde seit der Existenz von Sauerstoff (O_2)
...seit fast 3 000 000 000 Jahren.

Entdecker: 1839 by Christian Friedrich Schönbein

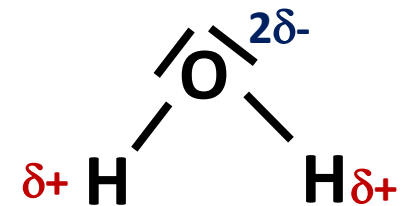
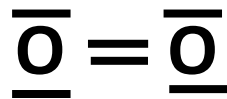


Ozon (O_3) ist ein Allotrop von Sauerstoff (O)



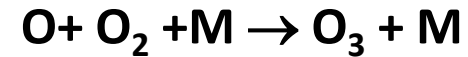
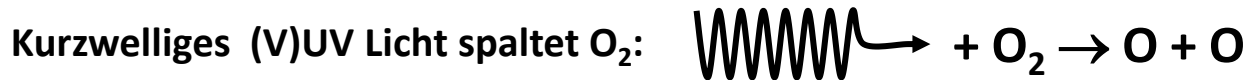
Im Gegensatz zu O_2 , hat Ozon (O_3) ein **permanentes elektrisches Dipolmoment**

➔ O_3 löst sich 10 mal besser in H_2O als O_2

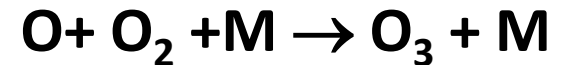


Ozone in der Natur:

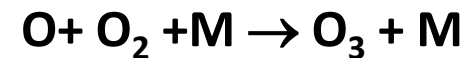
1.) Stratospherisches Ozon = Ozonschicht :



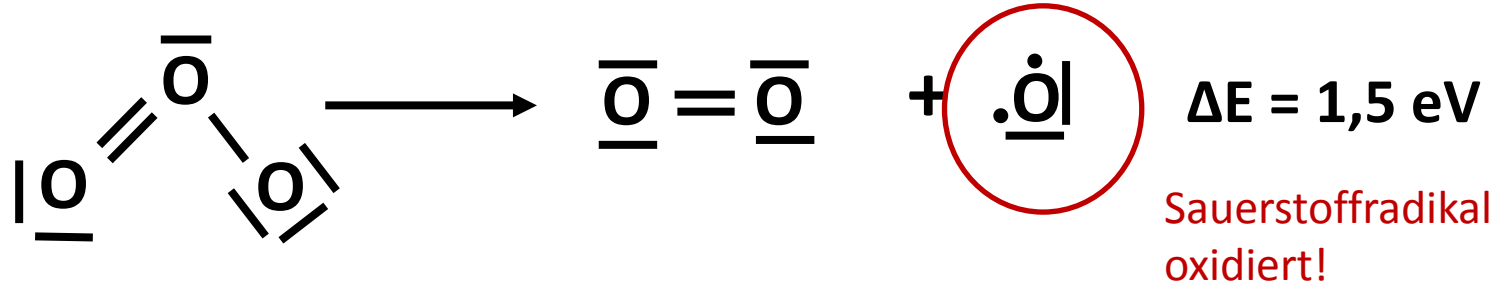
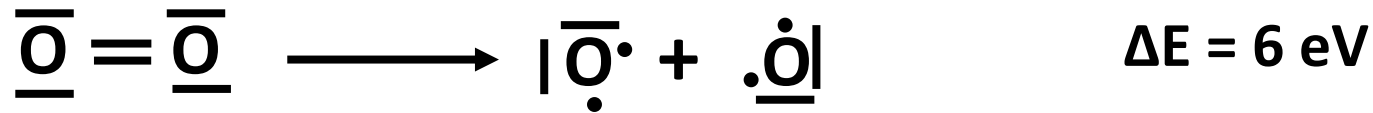
2.) Gewitter (Blitz), radioaktive Substanzen:



3.) Tropospharisches Ozon = Ozon Luftverschmutzung:



Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel:



Geruchsschwelle (*scharf, ähnlich wie Cl₂*): 10ppb

IDHL: 5ppm



Wenn man Ozon riechen kann, sollte man abhauen!



Es gibt nur WENIGE Materialien die Ozon auf Dauer standhalten (Keramiken, Glas, Edelstahl, PTFE)



Wir benutzen **Ozon** zur Wasseraufbereitung, als Bleichmittel (Papierindustrie) und zur Geruchsneutralisierung

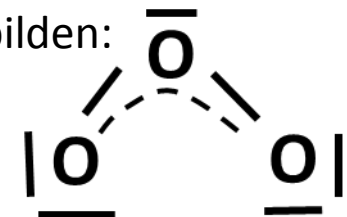
Was Ozon attraktiv macht: **GRÜNE CHEMIE**

Wir brauchen nur **elektrische Energie UND O₂**, um eines der aggressivsten **Oxidationsmittel (O₃)** herzustellen, wobei sich nach Gebrauch das **ÜBERSCHUSS O₃** von selbst wieder in **O₂** zurückverwandelt!

Wie man Ozon herstellt (absichtlich) :

1.) Man erzeuge $\cdot\underset{\text{---}}{\underset{\text{---}}{\text{O}}}$ Radikale in einer sauerstoffreichen Umgebung $\overset{\text{---}}{\text{O}} = \overset{\text{---}}{\text{O}}$

2.) $\cdot\underset{\text{---}}{\underset{\text{---}}{\text{O}}}$ Radikale stoßen an / reagieren mit $\overset{\text{---}}{\text{O}} = \overset{\text{---}}{\text{O}}$ Molekülen und bilden:



Zusammenfassung:

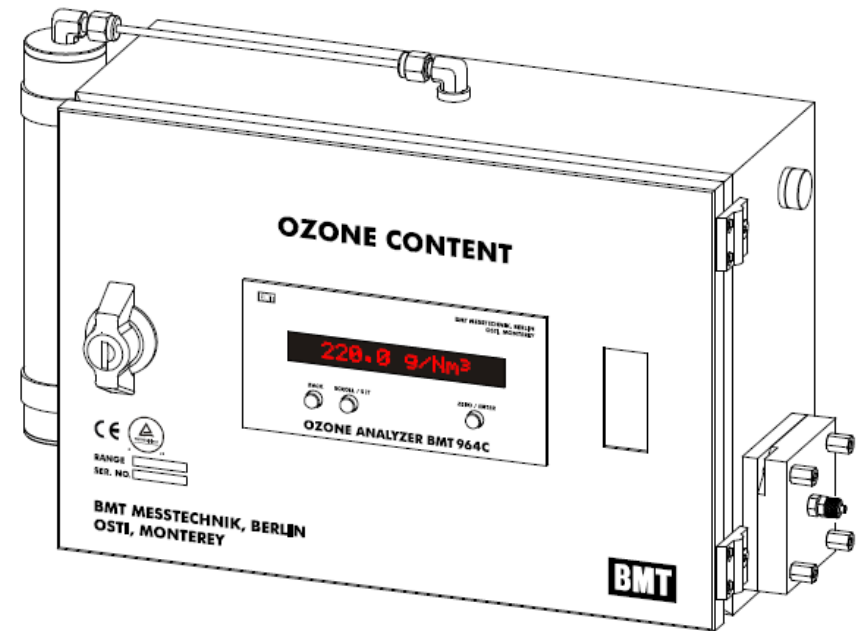
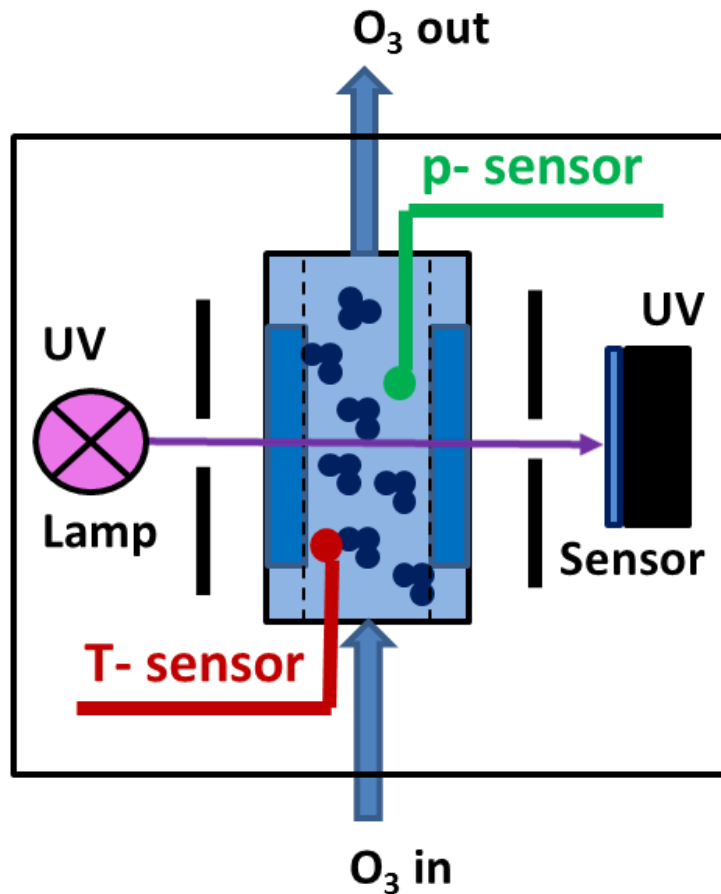
Ozon ist viel älter als die Menschheit!

Wir stellen Ozon her, indem wir die Natur kopieren!

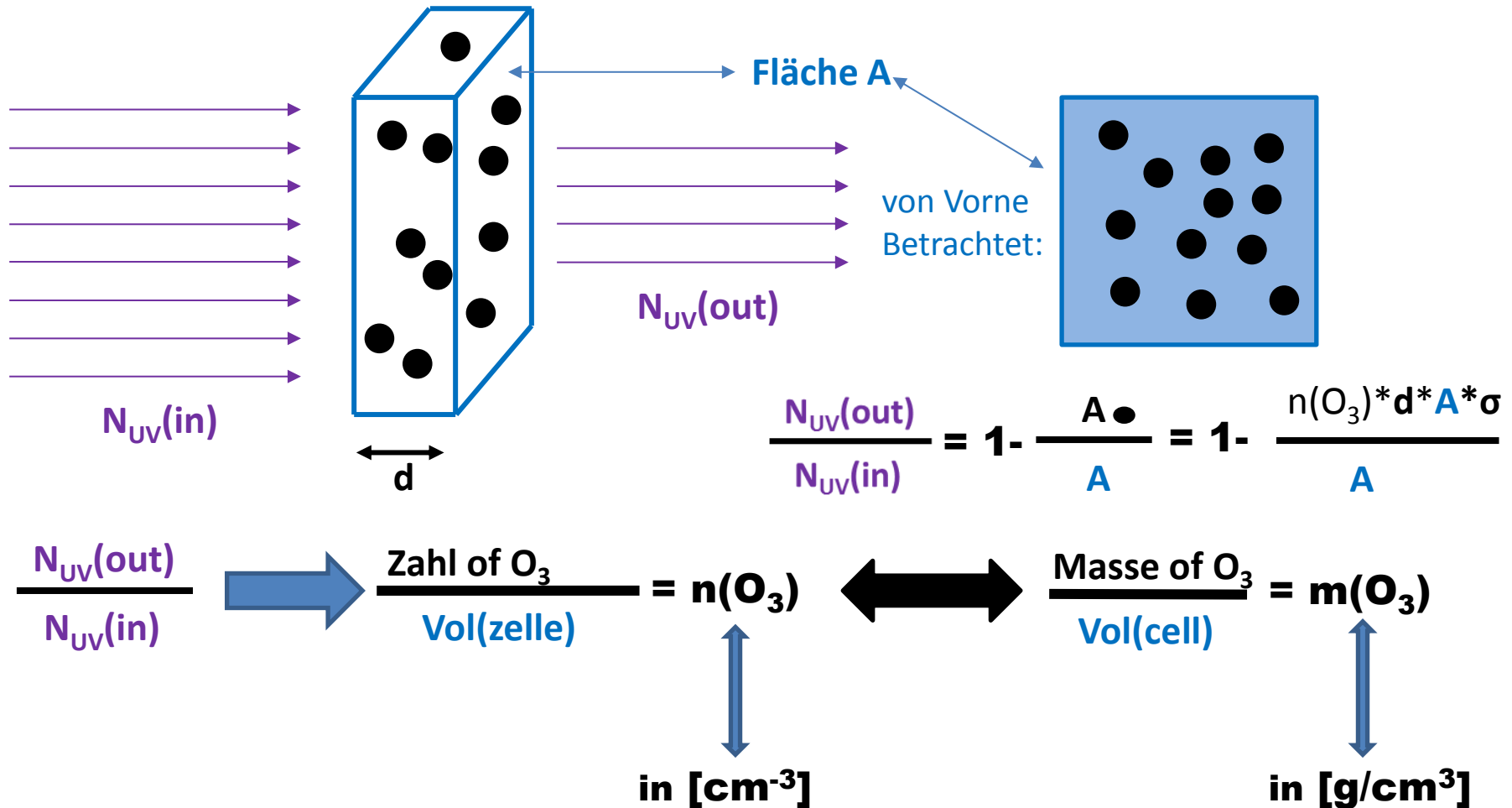
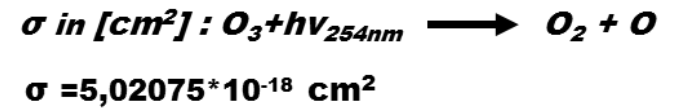
Ozon ist eines der umweltfreundlichsten starken Oxidationsmittel die man sich vorstellen kann!

2.) Wie misst/quantifiziert man Ozon?

Ozon Analysator = *UV-Absorptionszelle* + *Temperatur* + *Druck* sensor



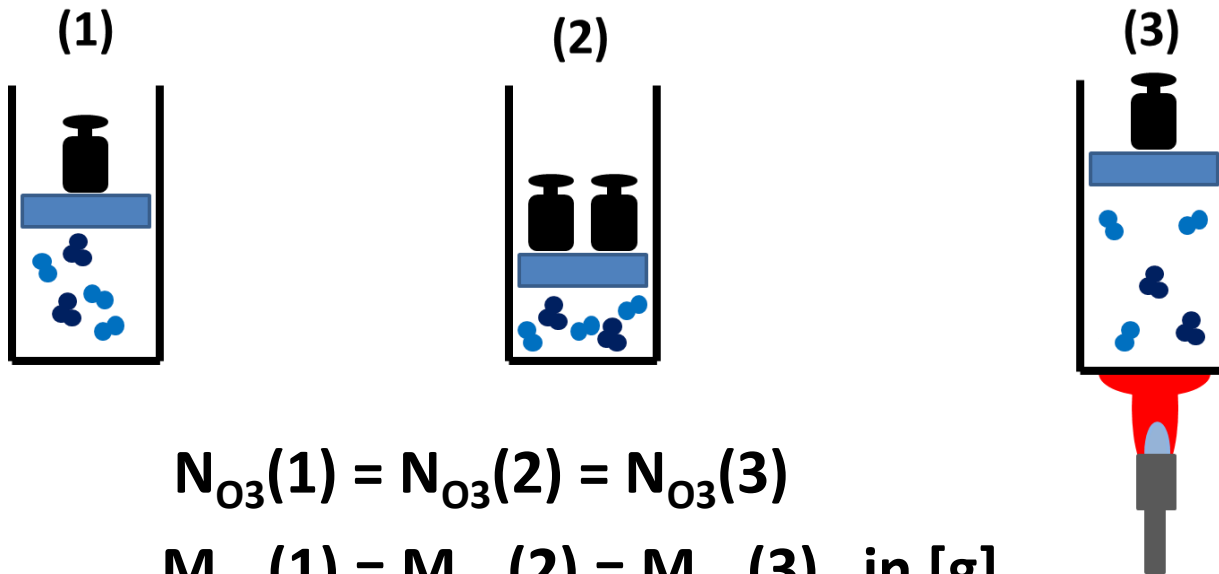
UV-Absorptionszelle



Warum messen wir gleichzeitig **Druck** und **Temperatur**?

Warum messen wir gleichzeitig **Druck** und **Temperatur**?

IDEALES GAS Gesetz: $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$

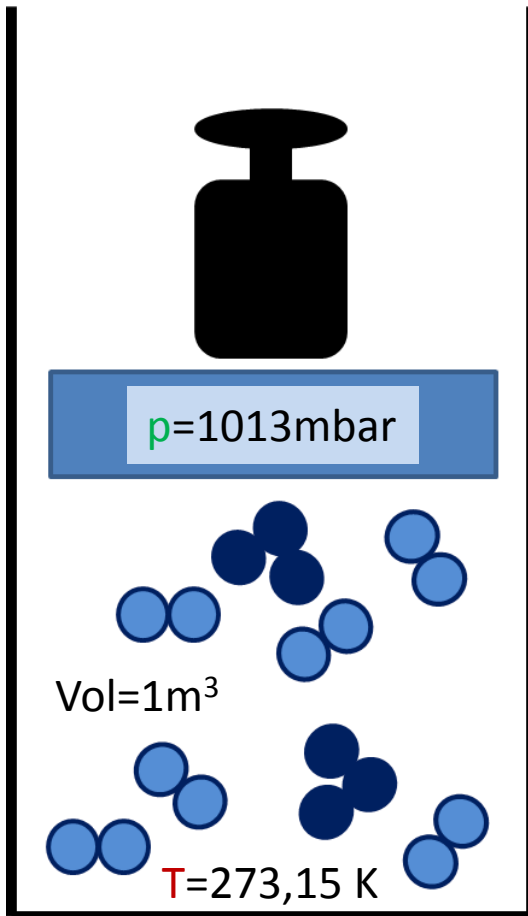


ABER, weil $Vol(3) > Vol(1) > Vol(2)$: $m_{O_3}(2) > m_{O_3}(1) > m_{O_3}(3)$

=> Man muss m_{O_3} bei exakt definierten **p** und **T** angeben !

Die Ozonkonzentration wird in g/Nm^3 angegeben

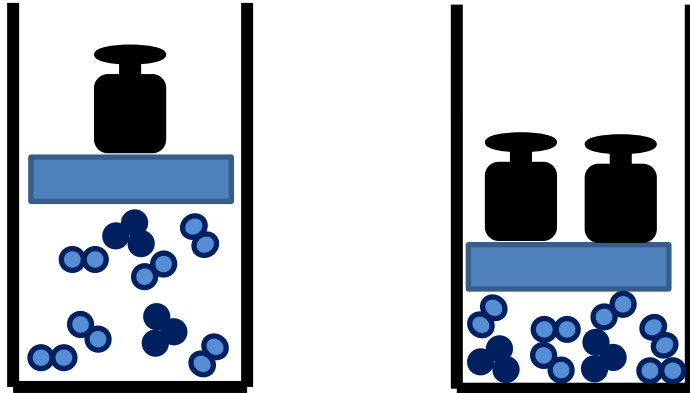
N bedeutet **N**ormal **D**ruck ($p=1013\text{mbar}$) and **T**emperatur ($T=273,15\text{ K}$) (**NPT**)



Eine Ozonkonzentration von $150\text{ g}/\text{Nm}^3$ bedeutet,
dass 1 m^3 Gas bei $p=1013\text{mbar}$ und $T=273,15\text{ K}$,
 150g of O_3 enthält

*Gibt es auch eine andere Art und Weise,
den Ozonanteil
UNABHÄNGIG von Druck und Temperatur
anzugeben?*

Ozonanteil in Gewichtsprozent (wt%):



Die **ZAH**L der Gasteilchen in einem **ABGESCHLOSSENEN** Volumen ist **KONSTANT**

$$c(\text{O}_3) = 100 * \frac{M(\text{O}_3)}{M_{\text{gas}}} \text{ wt\%}$$

$$c(\text{O}_3) = 100 * \frac{2 * 3m_0}{6 * 2 * m_0 + 2 * 3m_0} = 33 \text{ wt\%} \quad \text{wobei: } m_0 = m(\bullet)$$

SPEZIFIZIERT man noch das **Fütter GAS** (LOX, PSA, AIR), dann: $m(\text{O}_3) \Leftrightarrow c(\text{O}_3)$

In guter Näherung:
 $m(\text{O}_3) = 15 * c(\text{O}_3)$
 $150\text{g/Nm}^3 = 10\text{wt\%}$

genauer: {

- LOX: $c(\text{O}_3) = 100 * \frac{n(\text{O}_3)}{1429\text{g/Nm}^3 + n(\text{O}_3)/3}$
- PSA: $c(\text{O}_3) = 100 * \frac{n(\text{O}_3)}{1416\text{g/Nm}^3 + 0,33 * n(\text{O}_3)}$
- AIR: $c(\text{O}_3) = 100 * \frac{n(\text{O}_3)}{1288\text{g/Nm}^3 + 0,3 * n(\text{O}_3)}$

Zusammenfassung:

***Ozonkonzentration muss UNABHÄNGIG
von Temperatur und Druck des Trägergases
angegeben werden!***

3.) Wie wird Ozon erzeugt?

3.1.) DBD Ozone Generator (*Industrial*)

Werner von Siemens 1857: Stille Entladung=Silent Discharge,
Dielectric **B**arrier **D**ischarge
(**DBD**)

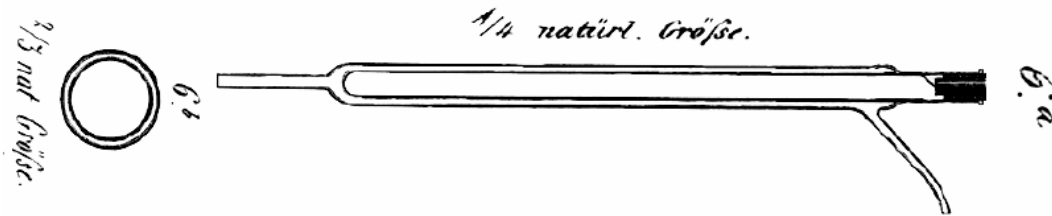
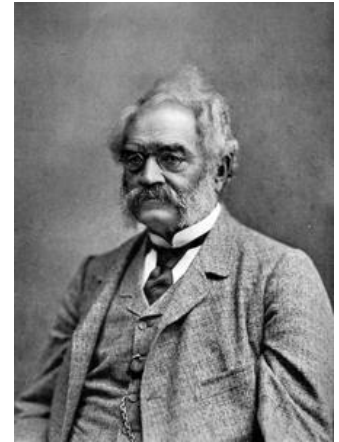


Fig.1: Historical discharge tube presented by Siemens in 1857 ("natürl. Größe" means natural size)

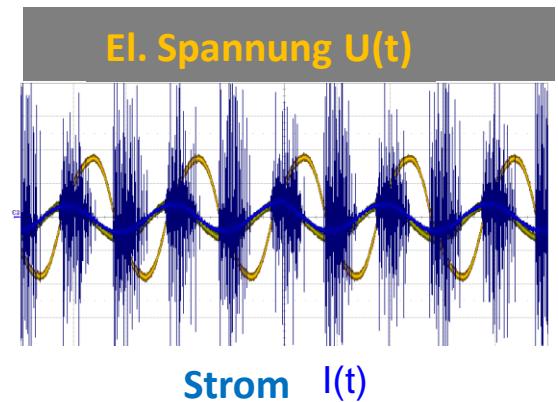
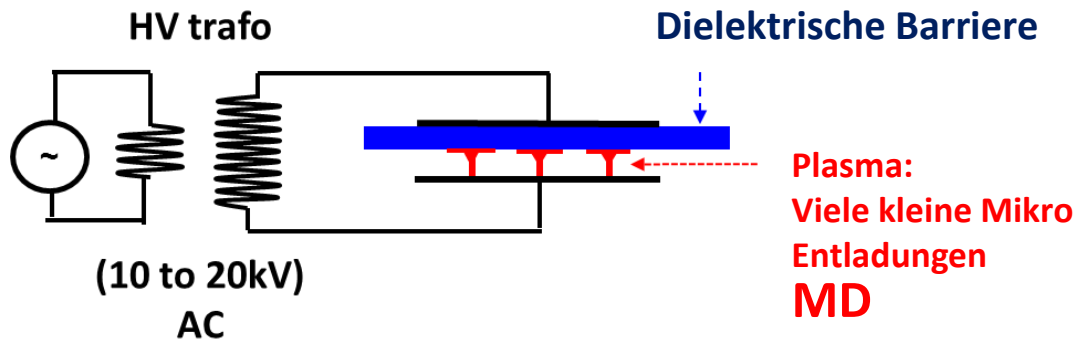
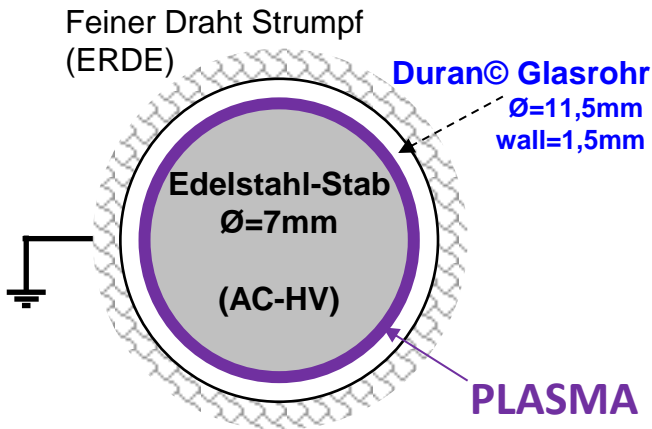
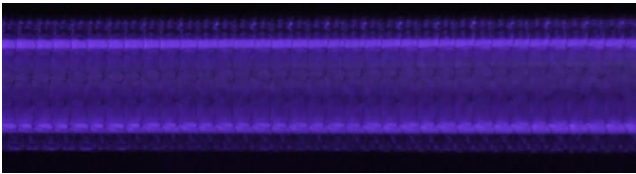


Foto vom **PLASMA**



Eigenschaften:

Futtergas: TROCKEN, sauberes GAS bei atm. Drücken, das viel O_2 beinhaltet

Ozon Erzeugung passiert innen im **MD Plasma** :

Elektronen spalten O_2 : $e + O_2 \rightarrow O + O + e$

Ozon Bildung : $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

➔ **Dichtes & Kaltes Gas (KÜHLUNG!)**

$n(O_3)$ begrenzt durch: $e + O_3 \rightarrow O + O_2 + e$

$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$

➔ **Ozonsättigungsdichte**

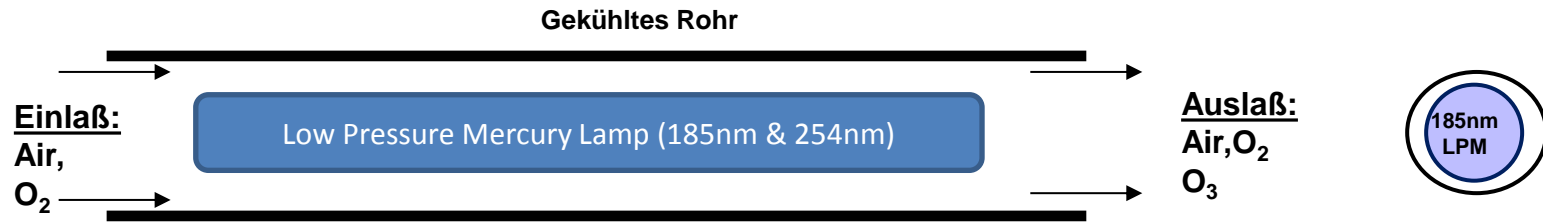
Ozon Ausbeute/Effizienz: LOX, PSA: < 200g /kWh, 100g/kWh (typ.)

Air: < 100g /kWh, 50g/kWh (typ.)

Ozonkonzentration: LOX , PSA: < 20wt% , 10wt% (typ.)

Air: < 7wt% , 3wt% (typ.)

3.2.1) Photochemischer UV Ozon Generator mit Niederdruck Quecksilber Lampe (=LPM)



LPM → Licht mit $\lambda=185\text{nm}$ dringt in Luft (@NPT) ca. 37,9cm tief ein (1/e-Abfall)

Kurzweelliges Licht mit $\lambda=185\text{nm}$ spaltet O₂: $\text{Wavy arrow} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$

O₃ Bildung: $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$

INTENSIVES 254nm LICHT zerstört O₃: $\text{Wavy arrow} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ **STRONG!**

$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$

Eigenschaften:

- Geringe O₃ Sättigung < 1wt% wegen intensiver 254nm Emission (UVC Effizienz ~ 30%)
- Geringe 185nm Emission (Effizienz <9%) → geringe Ozoneffizienz < 40g/kWh
- Ozon kann bei HOHEN Drücken erzeugt werden: 0 to 100bars
- Stickstoff (N₂) ist durchsichtig für 185nm → sehr reines Ozon ohne NO_x

3.2.2) VUV Ozon Generator (nur als Laborprototypen)



Xenon Entladung → VUV Licht ($\lambda=172\text{nm}$) Eindringtiefe: 3mm tief in Luft (@ NPT)
 1mm tief in O_2 (@ NPT)

Kurzwelliges VUV Licht spaltet O_2 : $\text{Wavy Arrow} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$

O_3 Bildung: $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$

O_3 Zerstörung: $\text{Wavy Arrow} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$: **Schwach!**

$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$

Eigenschaften:

- **Höchste O_3 Sättigungskonzentrationen:** ca. 10wt% in Air
ca. 40wt% in O_2
- O_3 Effizienzen in Luft und O_2 sind gleich HOCH(< 200g/kWh)
- Ozonerzeugung bei höchsten Drücken möglich: 0 to 100bars
- **Stickstoff (N_2) ist durchsichtig für 172nm** → sehr reines Ozon, kein NO_x

3.3.) EOP Ozon Generator (*Electrolytische Ozon Produktion*)

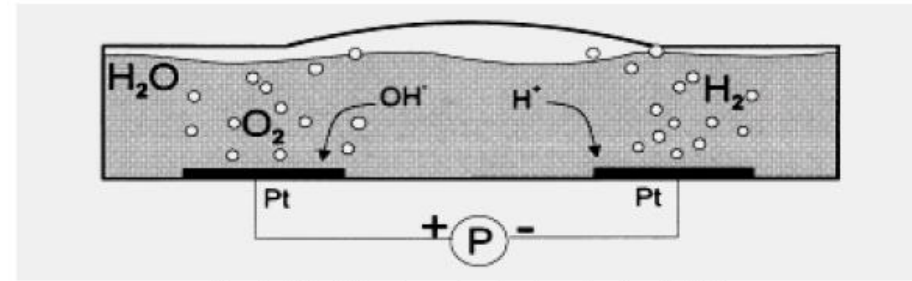
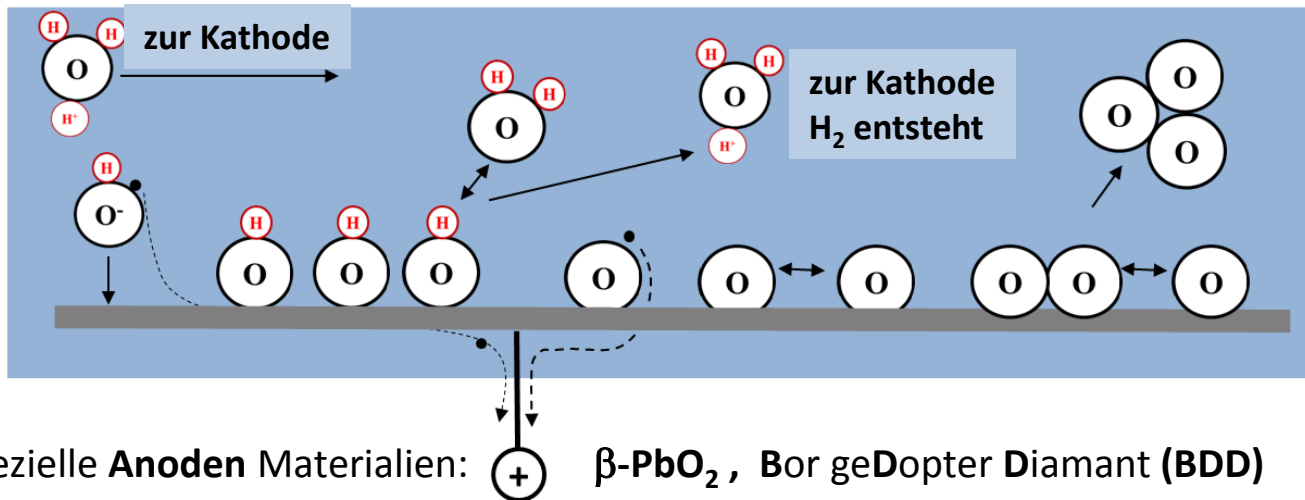
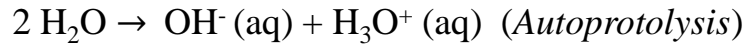


Fig.1: Sketch of an electrochemical cell [2].

Ozone Erzeugung direkt im Wasser!

Das geht so:



Spezielle Anoden Materialien: $\beta\text{-PbO}_2$, Bor geDopter Diamant (BDD)

Eigenschaften:

Anwendung: kleine, einfache und (*robuste*) Systeme für kleinsten O_3 Verbrauch zur Herstellung von **Ultra Reinem Wasser** (ca. **10g O_3 /TAG**)

Effizienz: 5 bis 10g/kWh

Zusammenfassung:

***Obwohl es auch andere Methoden zur Ozonerzeugung gibt,
Wird heutzutage OZON kommerziell fast ausschließlich mit
Stillen Entladungen (=DBD) hergestellt.***

4.) Wie funktionieren kommerzielle Ozongeneratoren?

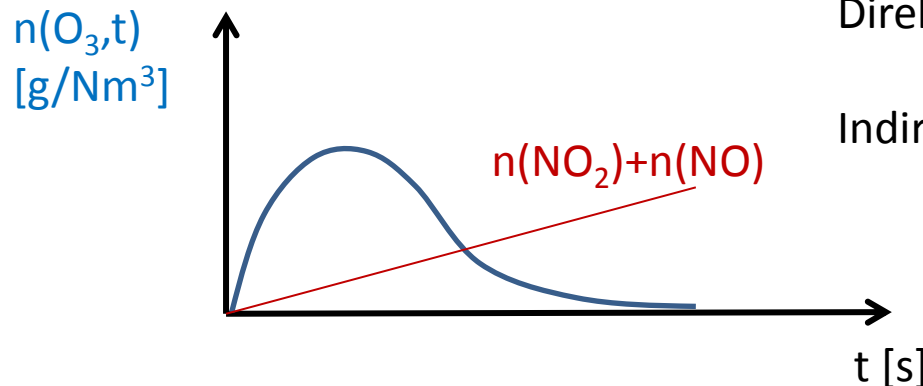
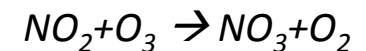
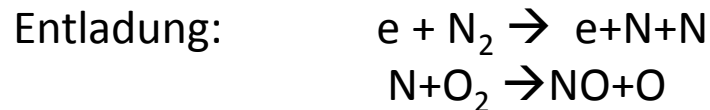
4.1.) Futtergase und Futtergasaufbereitung

- Luft:**
- * absolut Öl und Fettfrei
 - * sehr Trocken: Taupunkt < -70C, rel. Wasseranteil < 10ppm (Molekularsieb)
 - * Druck am Ozonerzeuger: 3bar (a)
 - * Sauerstoffanteil: 21%

Kostengünstig, aber nur geringe Ozonkonzentrationen (< 100g/Nm³) durch geringen Sauerstoffanteil (21%) und Ozonerzeugungseffizienz nur 50% von PSA / LOX

Entladungsvergiftung durch hohen N₂ Anteil: Discharge Poisoning:

Wir füllen den O₃ Generator mit LUFT, halten ihm die Nase zu und schalten die Entladung ein:



PSA (Pressure Swing Adsorption=Druckwechsel Adsorption, Molekularsieb)

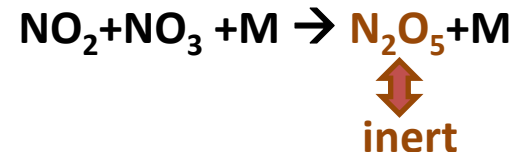
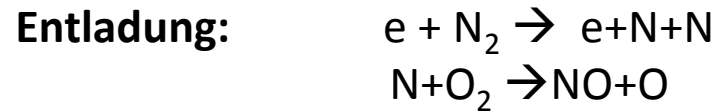
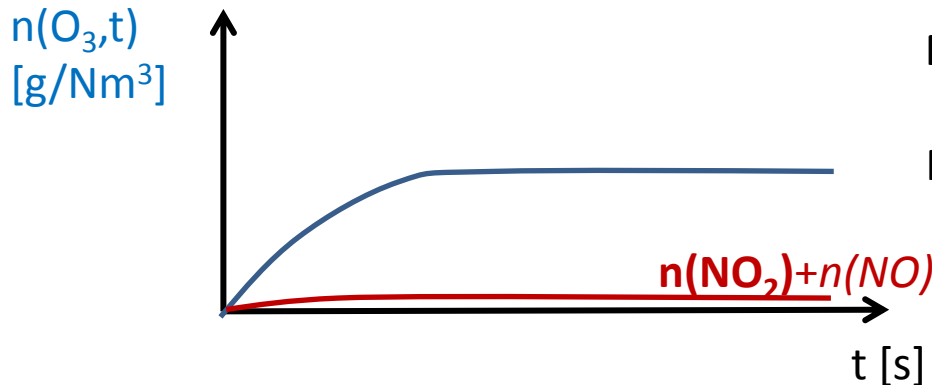
- * absolut Öl und Fettfrei
- * sehr Trocken: Taupunkt < -70C, rel. Wasseranteil < 10ppm
- * Druck am Ozonerzeuger 2bar (a)
- * Sauerstoffanteil > 93%

Hoher Sauerstoffanteil ermöglicht hohe Ozonerzeugungseffizienz und $n(O_3) > 200g/Nm^3$
 Dominante Futtergasvariante im Markt.

Ähnlich: **VSA** =Vakuum Swing Adsorption, Arbeitsdruck < 1bar(a)) und **VPASA** =Vakuum Pressure Swing Adsorption Druck <1 bar(a) UND Druck > 1bar(a)) .

Kein Discharge Poisoning durch geringen N_2 Anteil

Wir füllen den O_3 Generator mit PSA, halten ihm die Nase zu und schalten die Entladung ein:



LOX (Liquid Oxygen): Sauerstoff aus Fraktionierter Destillation von Luft (Linde Verfahren)
Siedepkt. $O_2 = 90K$, vgl.: Siedepkt. $N_2 = 77K$

- * absolut Öl und Fettfrei
- * sehr Trocken: Taupunkt $< -70C$, rel. Wasseranteil $< 10ppm$
- * Druck am Ozonerzeuger 2bar (a)
- * Sauerstoffanteil $> 99\%$

Hoher Sauerstoffanteil ermöglicht hohe Ozonerzeugungseffizienz und $n(O_3) > 200g/Nm^3$

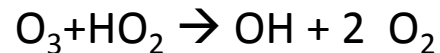
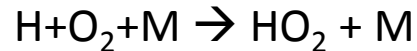
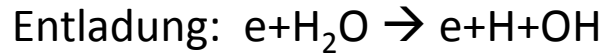
Einsatzgebiet: Kleine Ozonerzeuger ($< 100g/hr$), O_2 aus Sauerstoffflasche.

Sehr große Ozonerzeuger ($> 100kg/hr$) (eigene LOX Anlage)

Besonderheit: Zu-Dosierung kleinster Menge an N_2 notwendig, um **ZERO-OZONE EFFECT** zu vermeiden!

Warum muss Futtergas so trocken sein?

Katalytische Ozonzerstörung durch WASSER (H_2O):



Ein einziges H_2O
kann **SEHR VIELE**
 O_3 zerstören OHNE
dabei verbraucht zu
werden!

PPM Anteile
MACHEN sich
sofort bemerkbar!

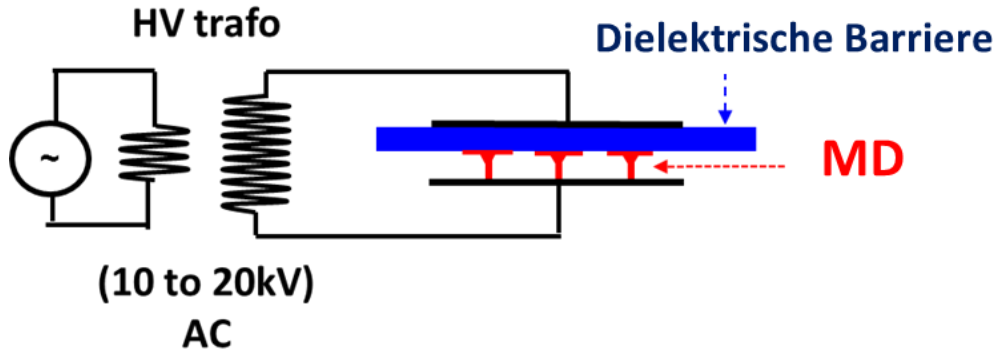
THC = Total Hydro-Carbon Anteil muß auch gering (**ppm**) sein:

Entladung in O_2 Atmosphäre: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ und H_2O



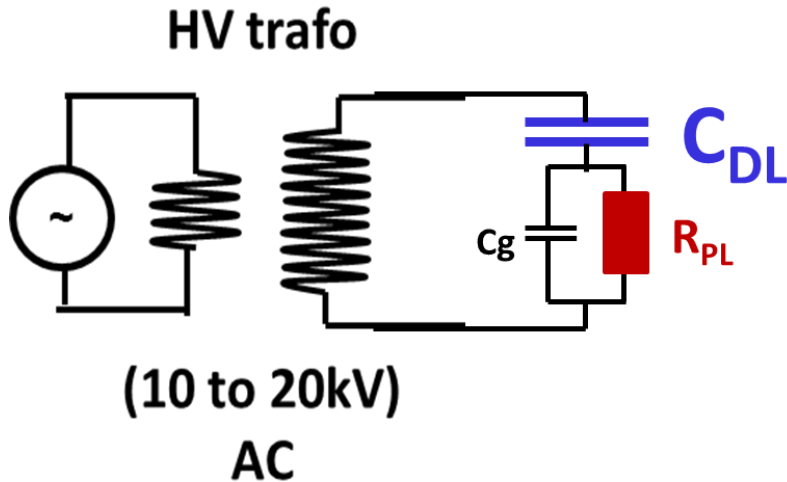
Öl und Fettfreiheit!

4.2.) Wie funktioniert ein DBD Ozongenerator elektrisch?

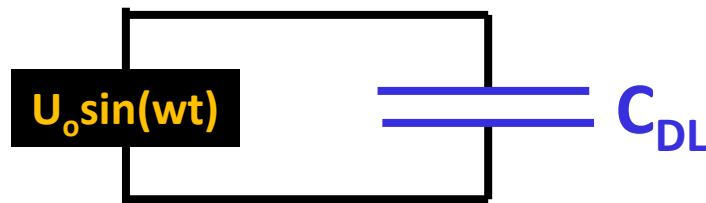


Plasma:

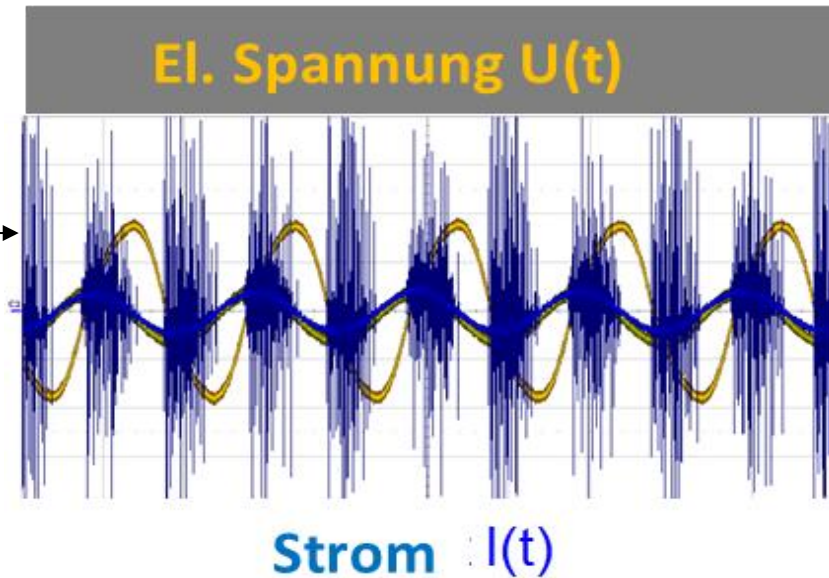
Alle elektrische Wirkleistung geht in TAUSENDE kleiner im wesentlichen identischer Mikroentladungen (**MDs**). Ozon entsteht in den **MDs**!



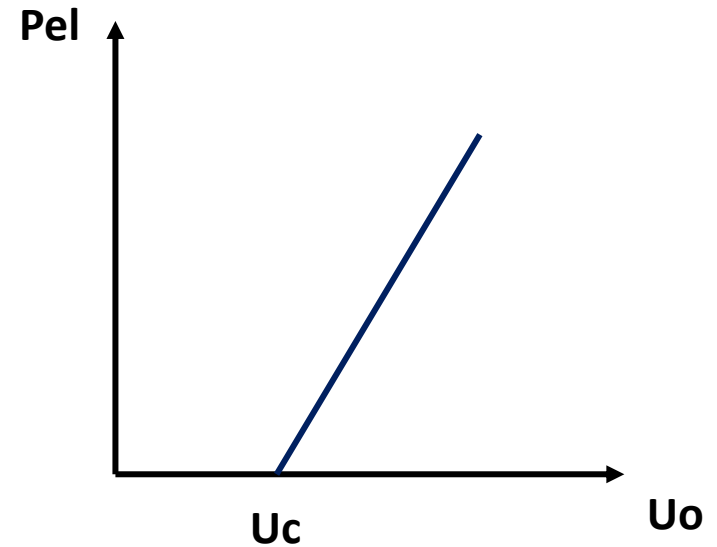
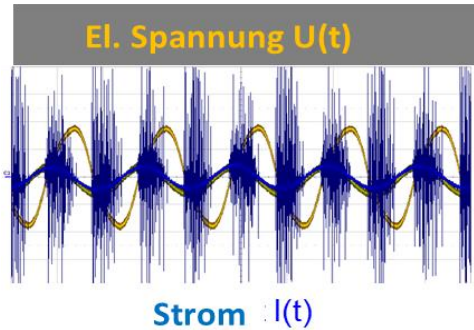
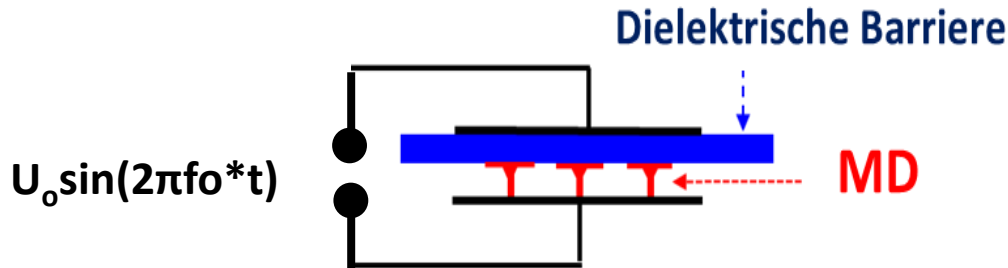
Der elektrische Widerstand eines Ozongenerators wird von der Dielektrikumskapazität C_{DL} dominiert!



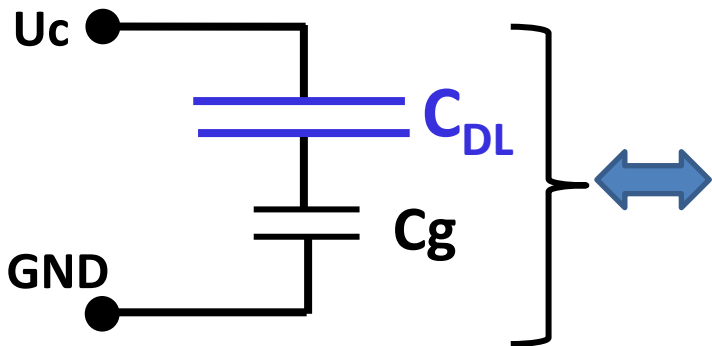
MDs →



Manley-Formel: Wirkleistung in DBD
 Idee: Plasma besteht aus lauter identischen MD's



Manley: $P_{el} = 4 * f_o * U_{pl} * C_{DL} * (U_o - U_c)$



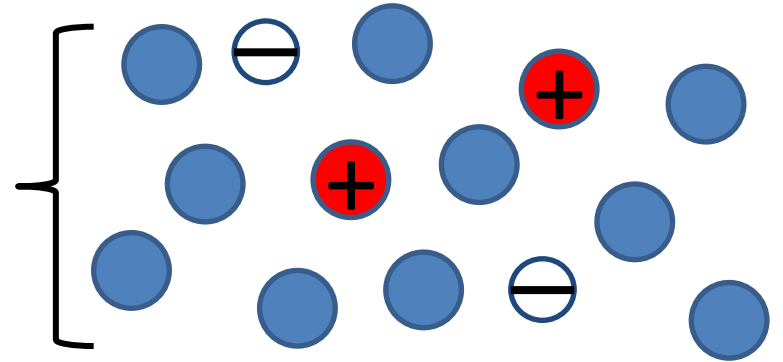
f_o = Frequenz Wechselspannung
 U_c = Wechselspannungsamplitude, bei der Entladung startet

$U_{pl} = U_c * C_{DL} / (C_g + C_{DL})$ = Spannungsabfall MD

$C_{DL} * (U_o - U_c) = Q$ = Ladung, die durch MD's transportiert wird

4.3.) Was ist eigentlich Plasma?

Plasma = *Ionisiertes Gas*



Gas= frei bewegliche Teilchen
+ frei bewegliche **Elektronen** + **Ionen**
➔ **elektrische Leitfähigkeit**

Thermisches Plasma

Ionisationsgrad > 1

Ionisation durch Hitze ($\sim 10000000\text{K}$)
(Atome "schmelzen")

Beispiel: Tokamak (Fusionsreaktor)

Kalte (nicht – *thermische*) Plasmen

Ionisationsgrad $\ll 1$

Ionisation durch schnelle Elektronen
(**Entladung**, Teilchenstrahlen)

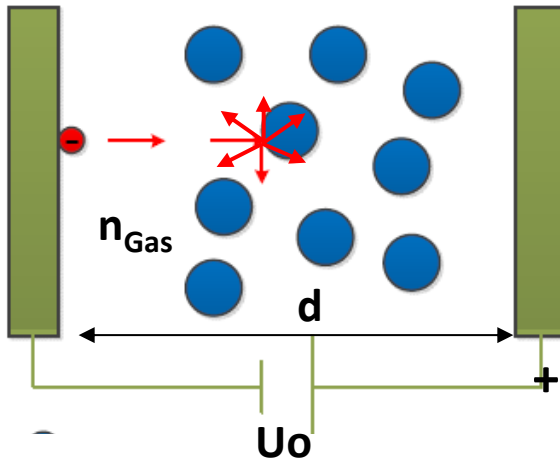
Kaltes Gas (300K),
gemischt mit heißem Elektronengas ($\sim 12000\text{K}$)

Beispiel: Fluoreszenzlampen, **DBD**, **O₃ Generatoren**

4.3.) Wie macht Plasma Ozon?

Wie entstehen im Plasma Elektronen die so **energiereich** sind, dass Sie O_2 spalten können?

Elektronen driften in Gas unter Einfluss seines **E-Feldes**:



Kinetische Elektronen-Energie: $\epsilon_e = m_e \cdot v_e^2 / 2$

Elastische Stoßfrequenz: $\nu_m = 1/\tau_m \sim n_{\text{Gas}}$
(bei jedem elastischem Stoß wird das Elektron gleichmäßig in 4π gestreut)

Driftgeschwindigkeit: $v_D = \tau_m \cdot (e \cdot E / m_e)$

E-feld: $E = U_0 / d$ in [V/m]

$$d\epsilon_e / dt = \underbrace{e \cdot E \cdot v_D}_{\text{Energiegewinn im E Feld}} - \underbrace{2(m_e / m_A) \cdot \epsilon_e \cdot (1 / \tau_m)}_{\text{Energieverlust bei el. Stoß}}$$

Stationärer Zustand:

Energiegewinn im E Feld Energieverlust bei el. Stoß

↕
 Lösung: $d\epsilon_e / dt = 0$

➔ $\epsilon_e = e \cdot E \cdot v_D \cdot \tau_m \cdot (m_A / m_e) \sim (E / n_{\text{Gas}})^2$

$E / n_{\text{Gas}} = U_0 / (n_{\text{Gas}} \cdot d)$ heißt **REDUZIERTES ELEKTRISCHES FELD**

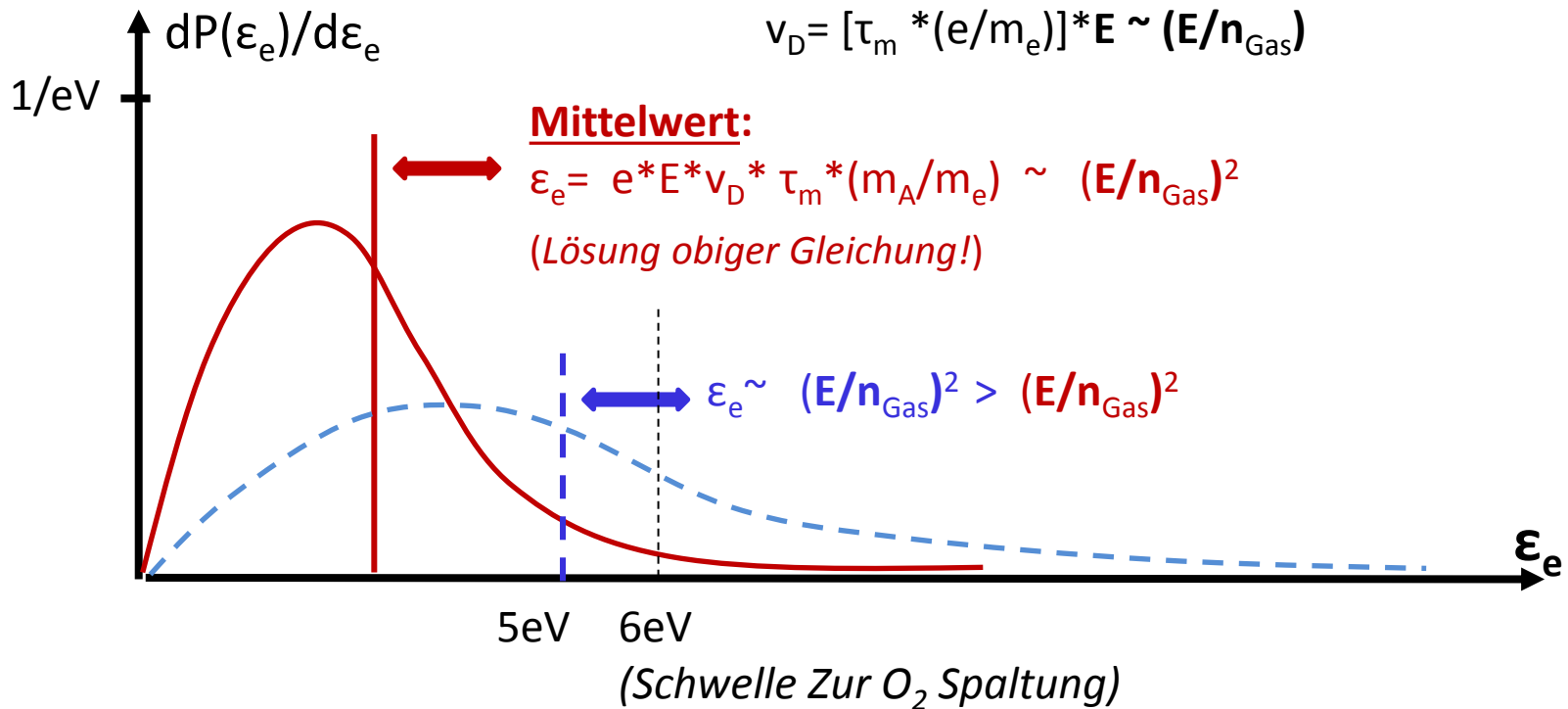
Einheit: Townsend $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$

$$d\varepsilon_e/dt = e \cdot E \cdot v_D - 2(m_e/m_A) \cdot \varepsilon_e \cdot (1/\tau_m)$$

Wegen $m_e \ll m_A$ verliert das Elektron beim elastischen Stoß kaum kinetische Energie. Dadurch wird die im elektrischen Feld E zwischen 2 Stößen gewonnene Energie akkumuliert, wodurch hohe Elektronenergien entstehen!

Wegen statistischer Natur der Stöße entsteht eine Elektronenenergieverteilung (Wahrscheinlichkeitsverteilung) **EEDF**=**E**lectron **E**nergy **D**istribution **F**unction,

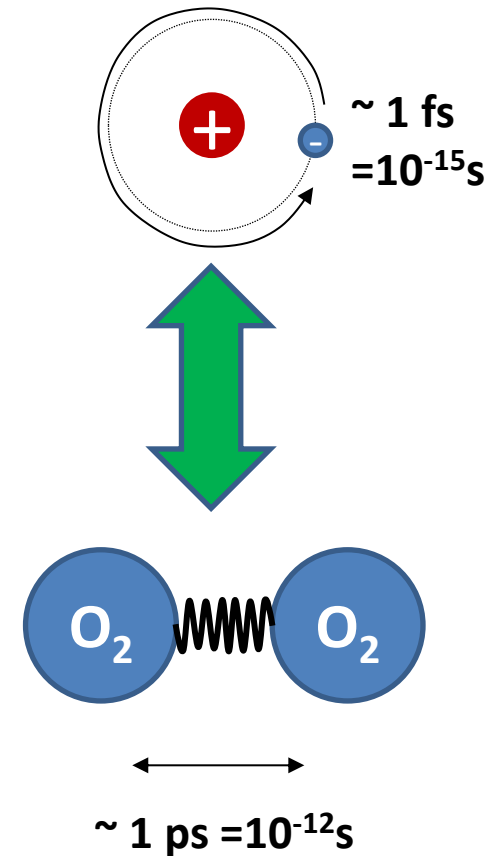
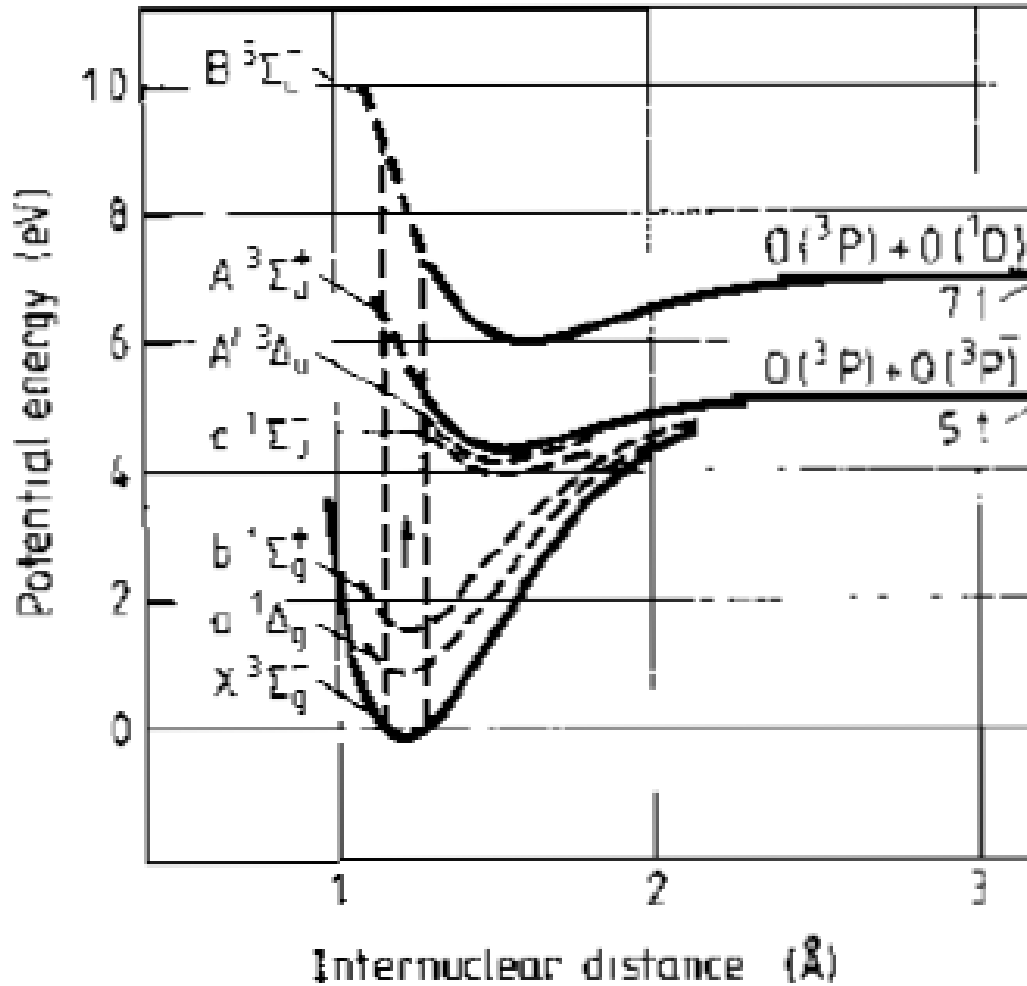
Wird berechnet ...mit **Boltzmann - Gleichung**:



Wie das Plasma Sauerstoff spaltet:

Frank Condon Prinzip:

Übergänge im Molekül sind **INSTANTAN** = senkrecht nach oben in Potentialdiagramm



Was da sonst noch passieren kann...:

EEDF für $E_e = 3/2 k_B \cdot T_e = 5 \text{ eV} \sim (E/n)^2$

$$k_B \cdot T_e = \text{const.} \cdot \left(\frac{E}{N}\right)^2$$

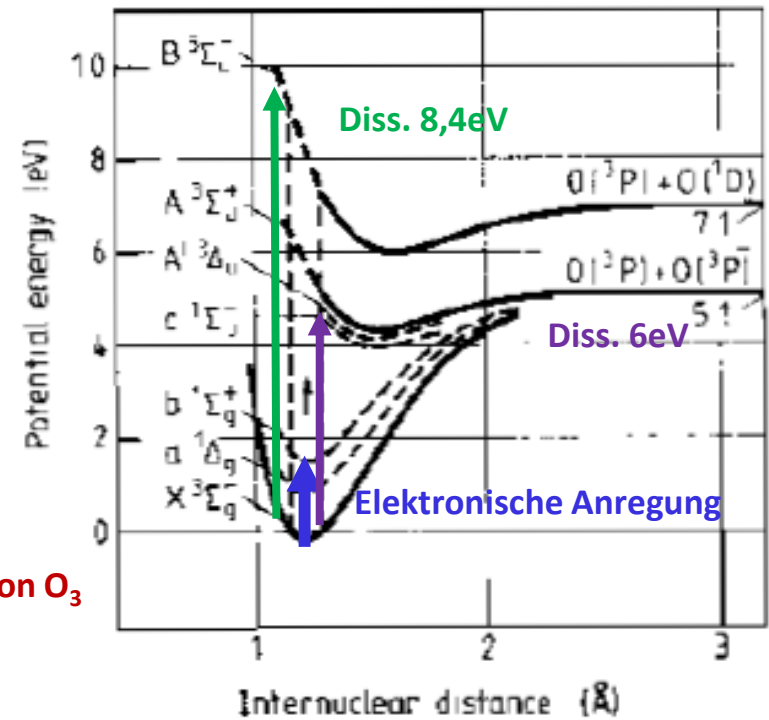
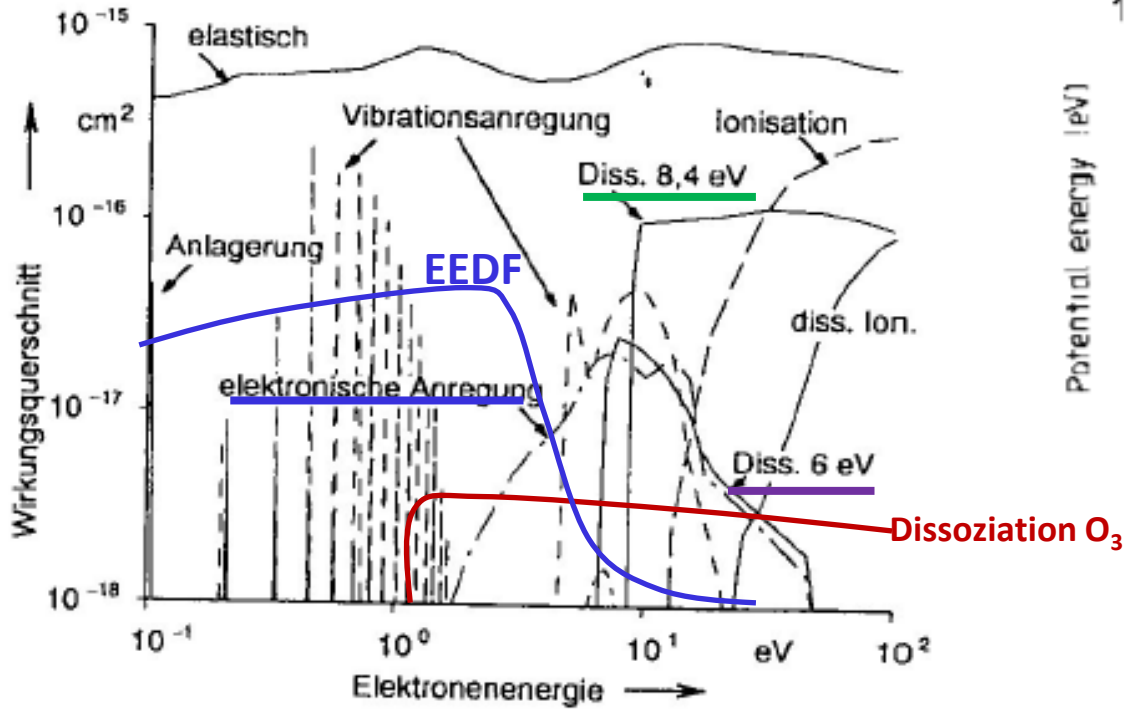
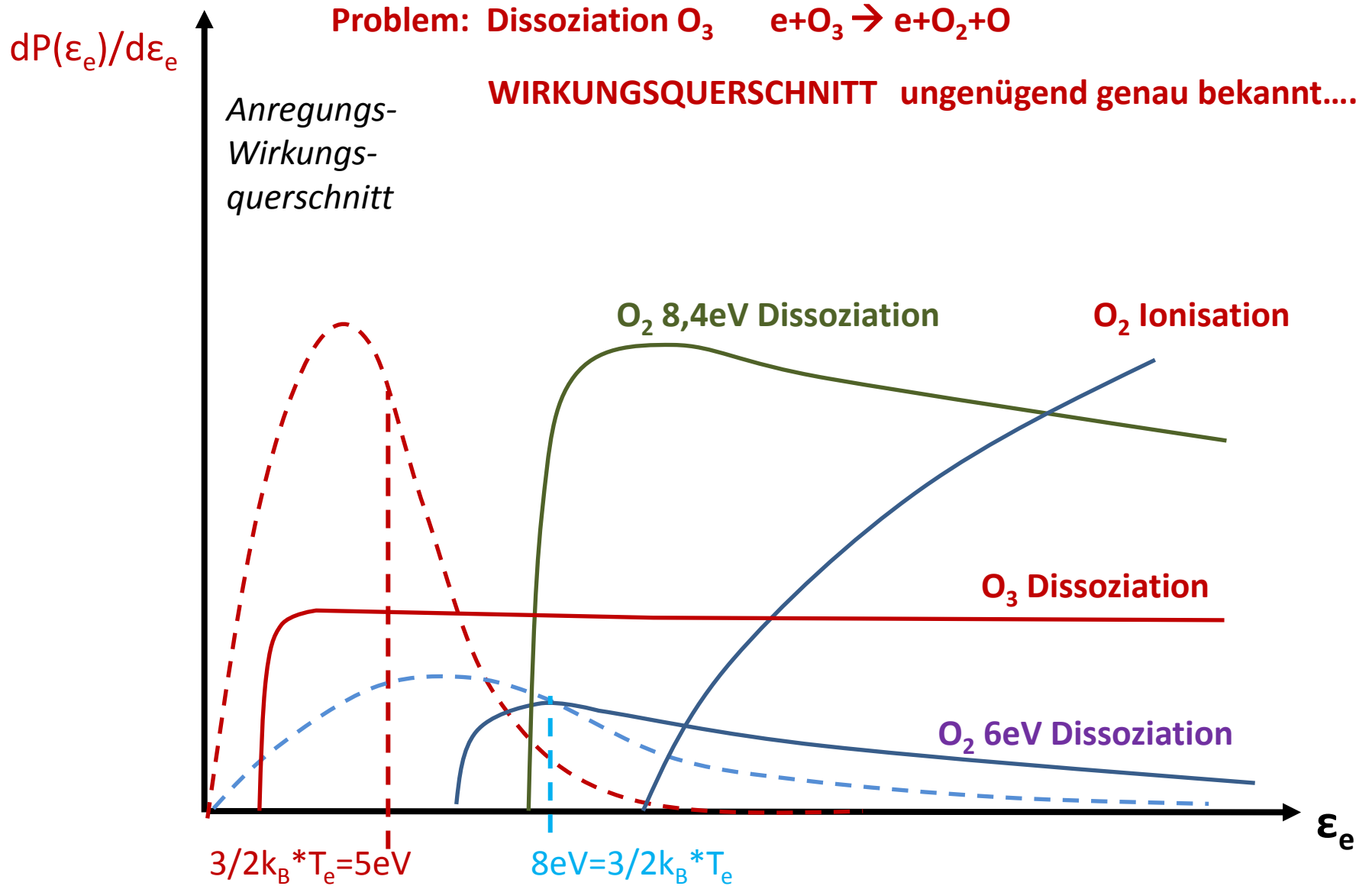


Abb. 4: Wirkungsquerschnitte wichtiger Elektronenstoßprozesse in Sauerstoff
 ~ Anregungswahrscheinlichkeit

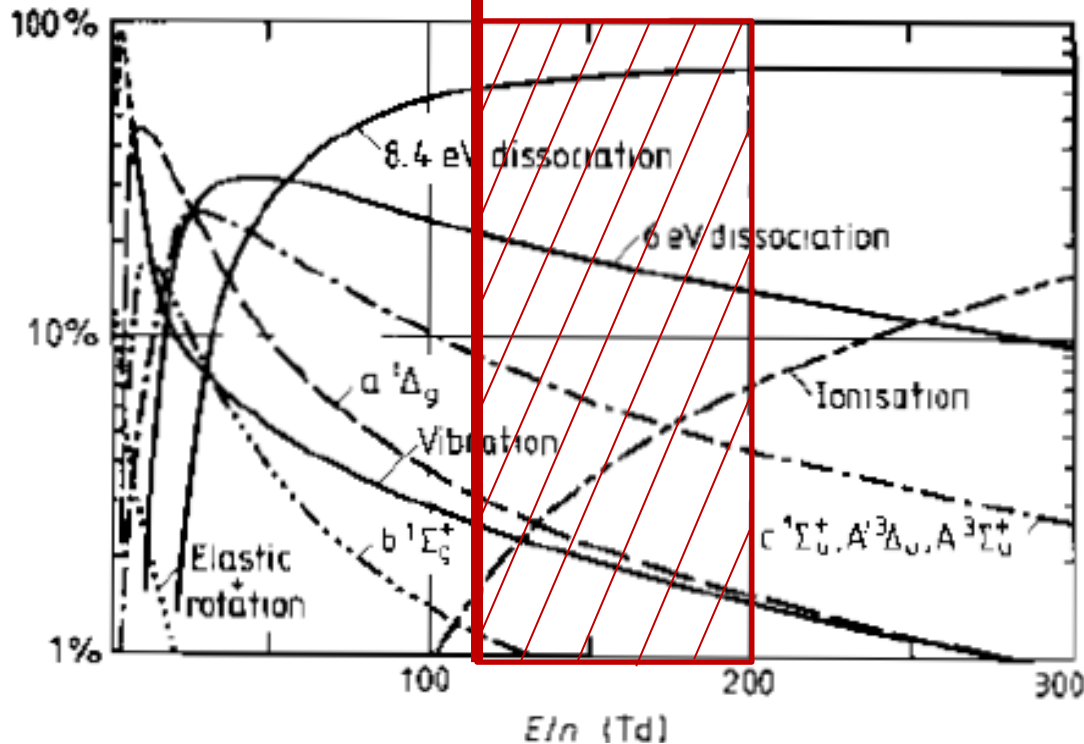
Das Selbe nochmal in lin. Skala... mit ausgesuchten Reaktionen:



Wie effizient ist die Entladung beim Sauerstoffspalten?

$E/Nc = 108Td =$ kritisches red. Feld in O_2 ($U=3kV, d=1mm, n(O_2)=3 \cdot 10^{19}cm^{-3}$)

$U/(n \cdot d) > E/Nc$, sonst KEINE Entladung!



Verteilung des Elektronenenergieverlust in der Entladung als Funktion des red. Feldes

6eV+ 8,4eV Diss.



Ca. **80%** der Entladungsenergie wird umgesetzt in O_2 Spaltung!

Bem.:

Weniger als **50%** der O-Radikale bilden O_3



Wir brauchen mindestens **10eV** für 1 O_3



200g/kWh

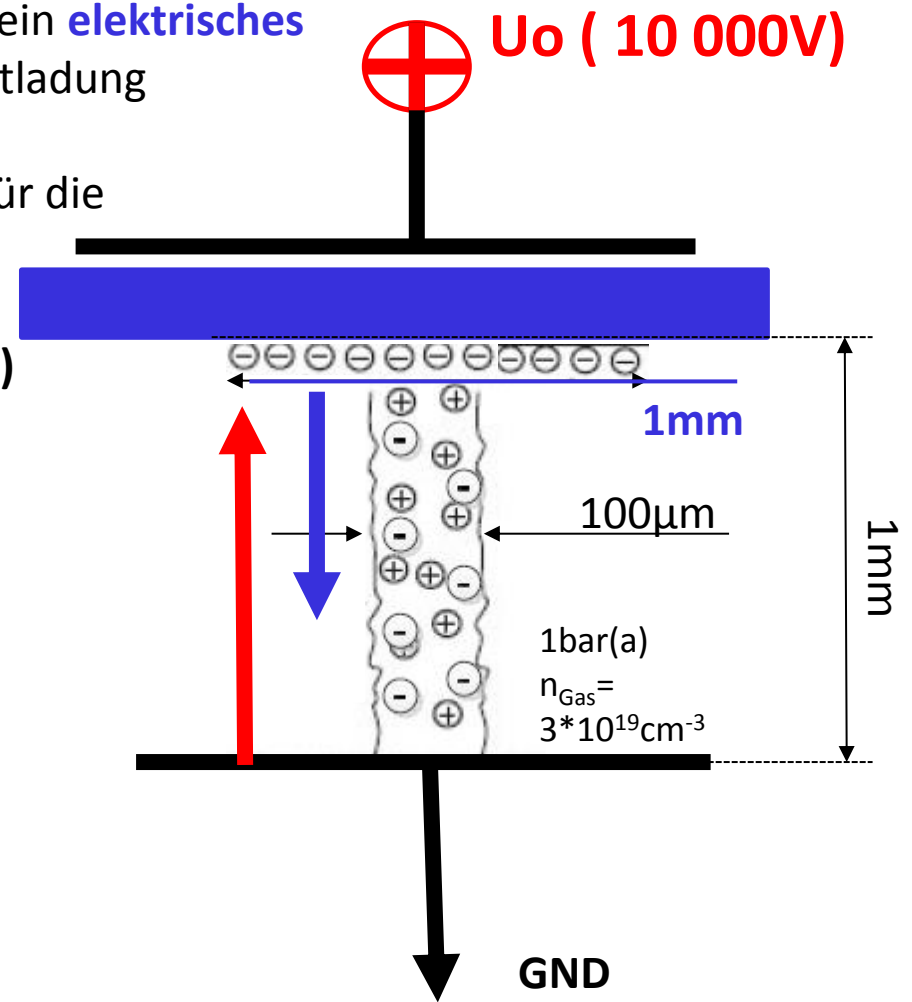
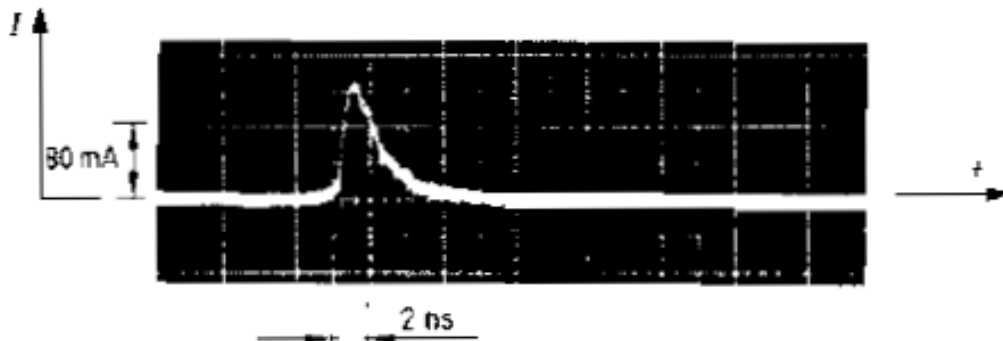
WARUM brauchen wir die Barriere?

Ladung, die sich auf DL ansammelt, bewirkt ein **elektrisches Gegenfeld** zum **äußeren Feld**, so dass die Entladung nach kurzer Zeit ($\sim ns$) erlischt!

Dadurch bleibt das Gas im Kanal **KALT**, was für die **O₃ - Molekülbildung Unerlässlich** ist!

Eigenschaften Mikroentladung (Ozonfabrik!)

Total charge	$Q \sim 10^{-10} \text{ As}$
current density	$j \sim 10^3 \text{ A cm}^{-2}$
electron density	$n_e \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
energy density	$J_1 \sim 10^{-2} \text{ J cm}^{-3}$
reduced field	$E/n \sim 100\text{--}200 \text{ Td}$
electron energy	about 5 eV.



Bem.:

Die MD kann im Rechner gut simuliert werden, Wobei jedoch die ANLAGERUNG der Elektronen am Dielektrikum noch Probleme macht....

Zeitskalen der an der Ozonbildung beteiligten Prozesse:

Mikroentladung und O- Radikal Bildung : $\sim \text{ns}$

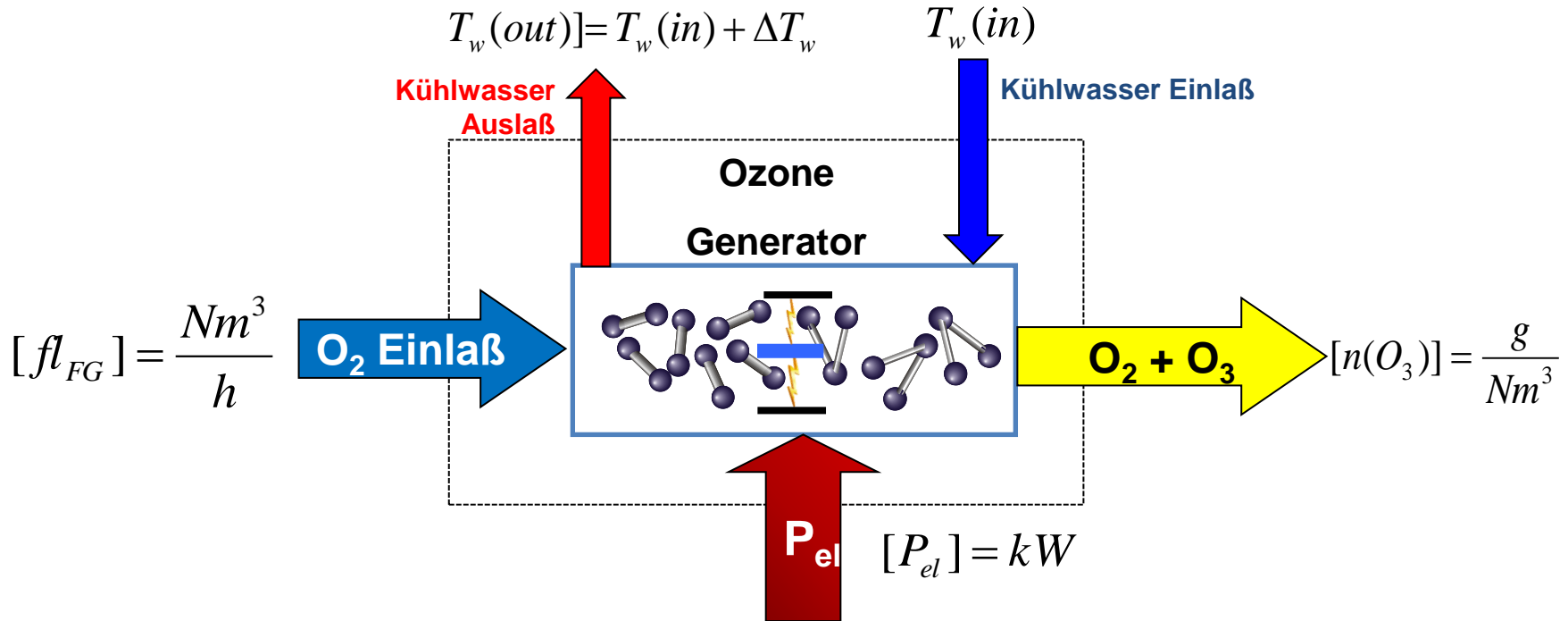
Ozonmoleküle bilden sich im Kanal: $\sim \mu\text{s}$

Ozonmoleküle diffundieren aus dem Kanal ins Gas: $\sim \text{ms}$

Zeit das ein Futtergasvolumenelement im Ozonerzeuger verbringt,
bis die finale Ozonkonzentration $n(\text{O}_3)$ erreicht wird: $\sim \text{s}$

Aufgrund der Vielzahl der Beteiligten chem. Reaktionen (~ 200) , dem fehlenden Verständnis fundamentaler Prozesse, sowie einer Zeitskala die sich über **9 (!)** Größenordnungen erstreckt,
können Ozongeneratoren (*heute noch???*) nicht im Rechner simuliert werden!

4.5.) Wie charakterisiert man kommerzielle Ozongeneratoren?



Input: fl_{FG} , P_{el} , $T_w(in)$ **→** Output: $n(O_3)$

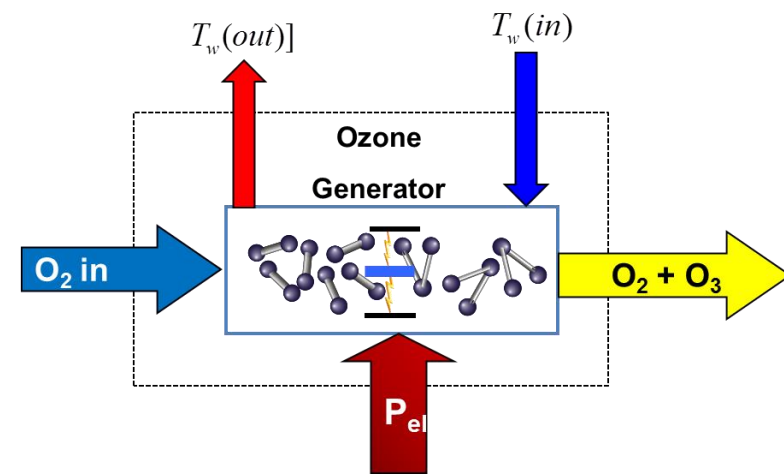
mathematisch: $F(fl_{FG}, P_{el}, T_w(in), n(O_3)) = 0$

Basis Einheiten:

O_3 Konz.: $n(O_3)$ in g/Nm^3 or **wt%**

Füttergasfluß : fl_{FG} in Nm^3/hr or **kg/hr**

Elektrische Wirkleistung: P_{el} in kW

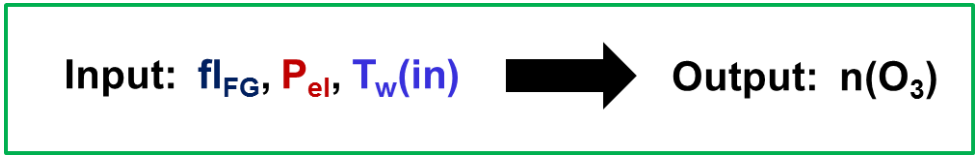
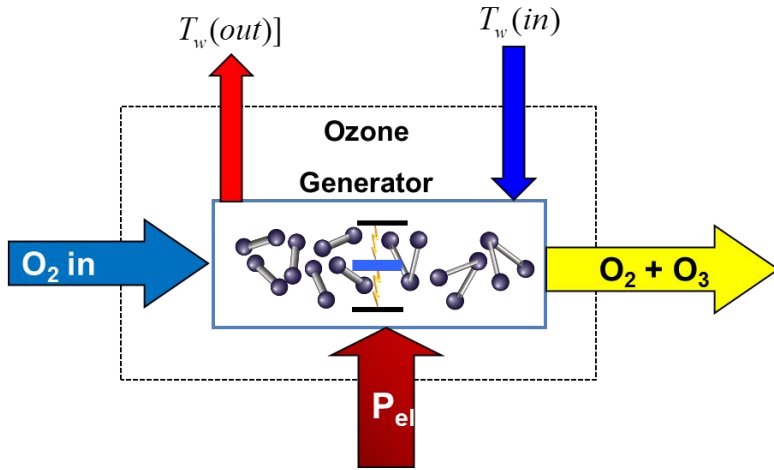


Zusätzliche Einheiten:

O_3 Produktion: $p(O_3) = n(O_3) * fl_{FG}$ in g/hr (or kg/hr)

O_3 Erzeugungseffizienz: $\eta = (n(O_3) * fl_{FG}) / P_{el}$ in g/kWh

Spezifischer Energieverbrauch: $spE = P_{el} / (n(O_3) * fl_{FG}) \sim 1 / \eta$ in kWh/kg



$$F(fl_{FG}, P_{el}, T_w(in), n(O_3)) = 0$$

Jeder Ozone Generator, der mit exakt definierter

- Füttergas (LOX, PSA, Luft) , Gasdichte, Entladungsspaltweite (**dg**),
- Dielektrischem Barrierenmaterial und dessen Dicke,
- Entladungsvolumen (= Diel. Barrierenoberfläche * *dg*)

Betrieben wird, kann durch ein für ihn charakteristisches **DATENFELD** beschrieben werden.

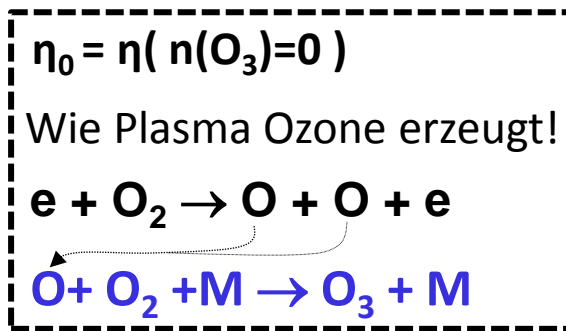
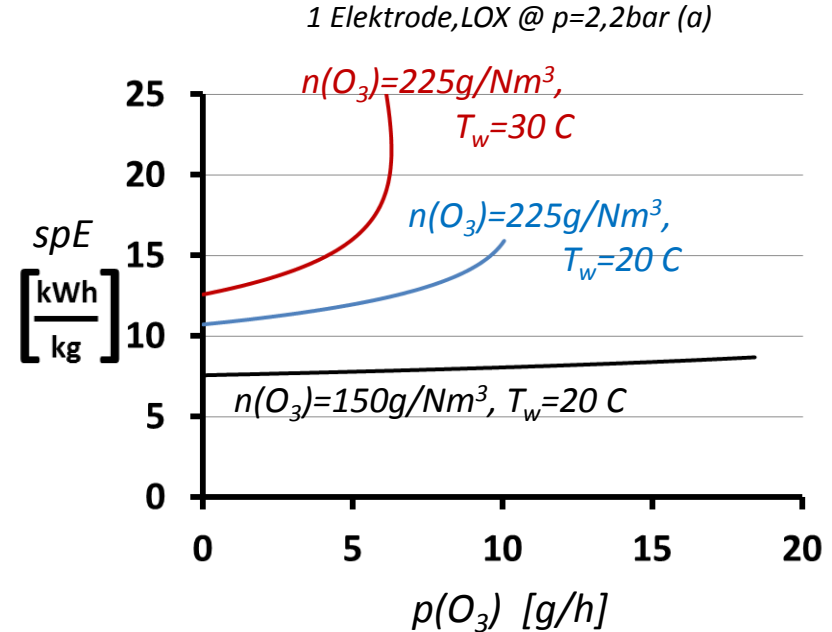
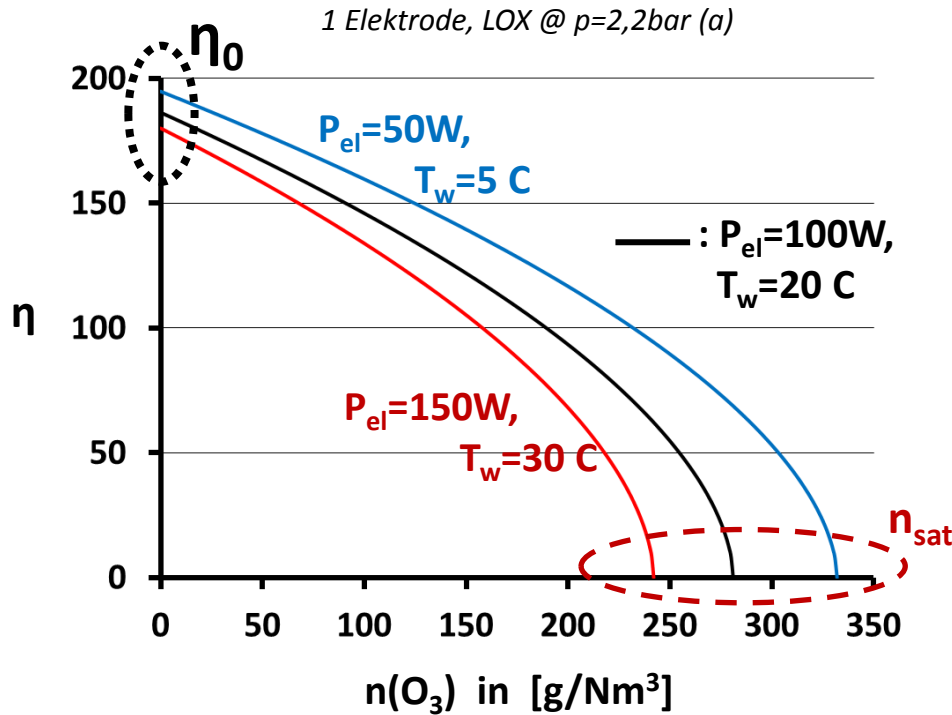
$$\eta = \eta (n(O_3), P_{el}, T_w) \quad \equiv \quad spE = spE (n(O_3), T_w, p(O_3))$$

EQUIVALENTE Beschreibungen, die die selbe Information enthalten!

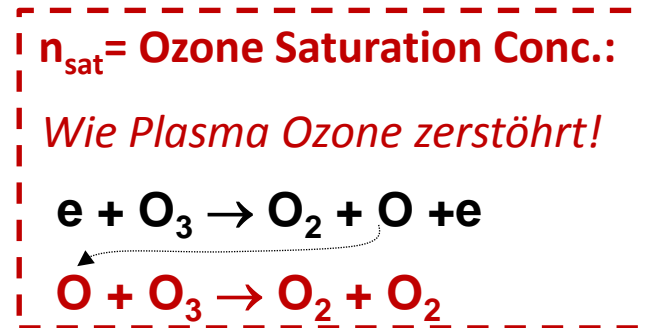
$$\eta = \eta (n(O_3), P_{el}, T_w)$$



$$spE = spE (n(O_3), p(O_3), T_w)$$



Mag es Kalt : $T \uparrow \Rightarrow O_3$ Erzeugung \downarrow



Mag es heiß : $T \uparrow \Rightarrow O_3$ Zerstörung \uparrow

Zusammenfassung:

Ozonerzeuger brauchen SEHR TROCKENES Futtergas um gut zu funktionieren!

Der eigentlichen Plasmachemischen Prozesse die zur Ozonerzeugung führen sind hochkomplex und teilweise noch unverstanden!

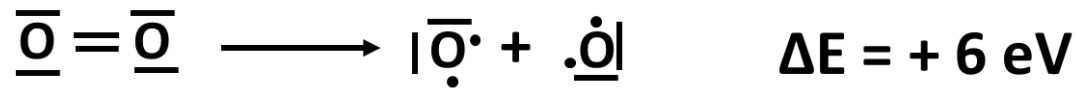
TROTZDEM wissen Wir GENAU was unsere Ozonerzeuger tun:

***Sag uns was du in der Ozonerzeuger reinschiebst,
DANN***

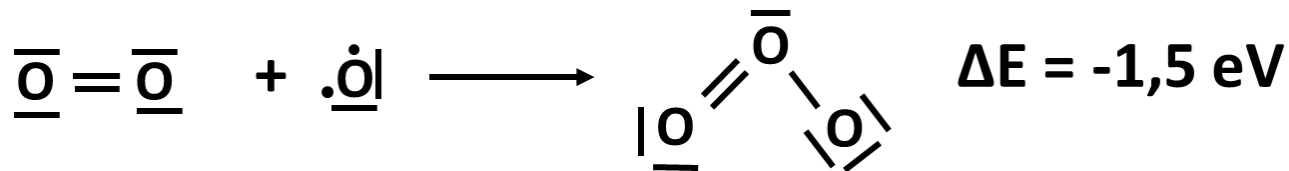
Können wir Dir genau sagen was (=wieviel Ozon) rauskommt!

5.) Wie energieeffizient kann man Ozon erzeugen?

a) Theoretische Grenze gegeben durch Ozonerzeugungsenthalpie:



➡ Input : 3eV für 1 O Radikal!



➡ Output : 1,5eV Bindungsenergie !

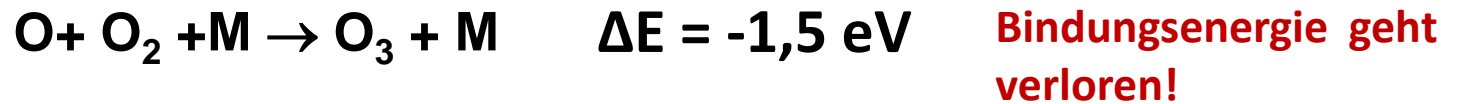
Macht genau: 1,48eV pro O₃ : η = 1220g/kWh

spE = 0,82 kWh/kg

b) Entladungsphysik: Max. theoretische Effizienz



 Input : 4,32eV für 1 O Radikal!



Insgesamt: 4,32eV pro O_3 : $\eta_0 = 400\text{g/kWh}$

spE = 2,5 kWh/kg

(Im Labor: $\eta_0 \geq 300\text{g/kWh}$ erreicht)

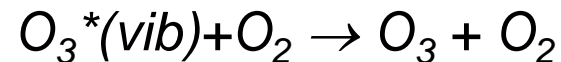
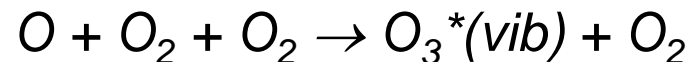
c) Kommerzielle Ozon Generatoren:

Real: 8,6 eV per O_3 : $\eta = 200\text{g/kWh}$ at $n(O_3)=0$

spE = 5 kWh/kg

Warum so ineffizient ???

Ca. **50%** der **O** Radikale die die Entladung erzeugt, gehen durch folgende **Reaktion** in **MDs** verloren:



Zusammenfassung

1.) Bei kommerziellen Ozonerzeugern können weniger als $1,5\text{eV}/8,6\text{eV}=17\%$ der gesamten elektrischen Energie, die in der Entladung umgesetzt wird, zur Ozon Erzeugung genutzt werden!



Gute Kühlung NÖTIG!

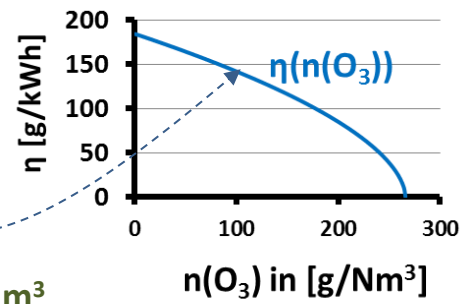
2.) Es gibt noch viel zu verbessern!

6.) Warum sind hohe Ozonkonzentrationen n_{sat} interessant?

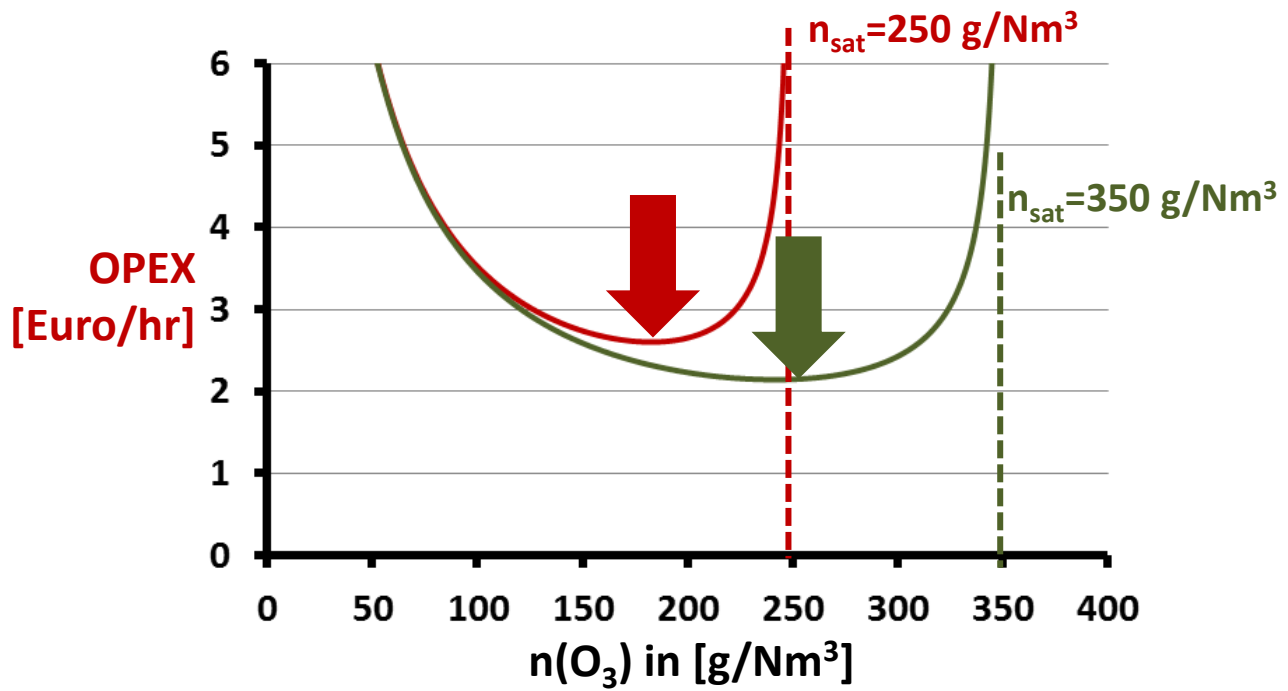
Betriebskosten OPEX=Operational Expenses hängen von der **KUNDEN** spezifizierten Ozonproduktion $p(\text{O}_3)$ (kg/hr), von den lokalen el. **Stromkosten** c_{el} (in Euro/kWh) und den lokalen **KOSTEN** für das Futtergas c_{FG} (in Euro/kg) ab:

$$\text{OPEX} = \frac{p(\text{O}_3)}{n(\text{O}_3)} * (c_{\text{FG}} * m_{\text{FG}}) + \frac{p(\text{O}_3)}{\eta(n(\text{O}_3))} * c_{\text{el}}$$

m_{FG} = Normal density FG in kg/Nm³



Beispiel: OPEX for $p(\text{O}_3)=1\text{kg/hr}$, $c_{\text{el}}=0,1\text{Euro/kWh}$, $c_{\text{FG}}=0,1\text{Euro/kg}$



Zusammenfassung:

Für jede Ozonproduktionsrate gibt es,

abhängig von den lokalen Strompreisen und Kosten für das Futtergas,

eine Generator spezifische Ozonkonzentration,

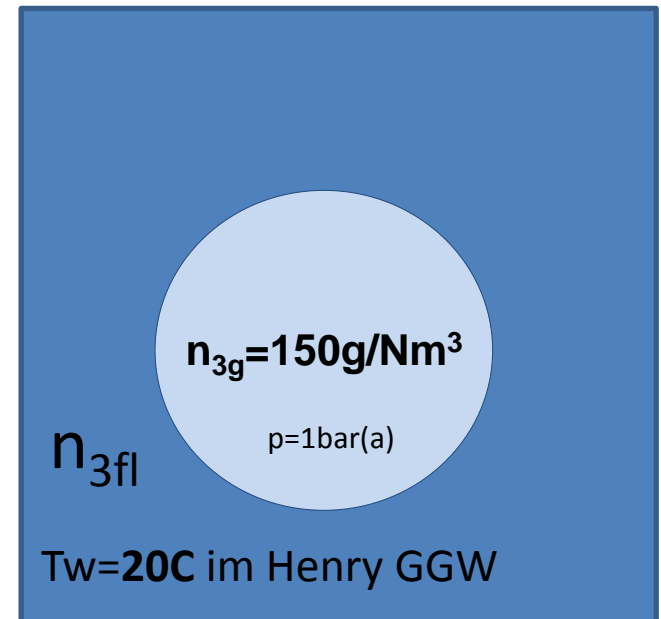
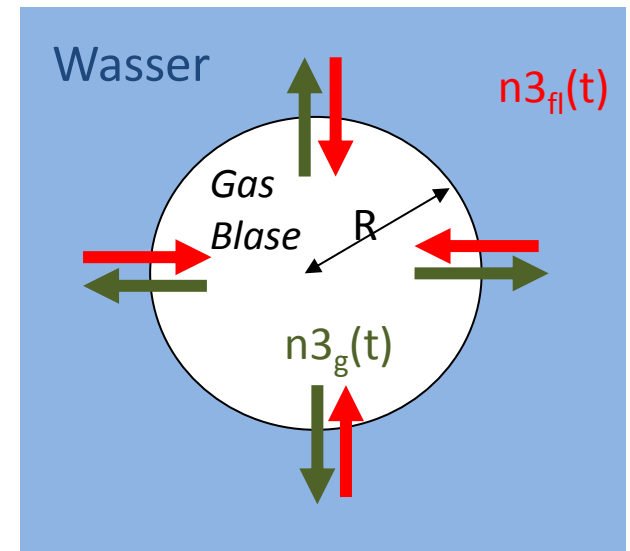
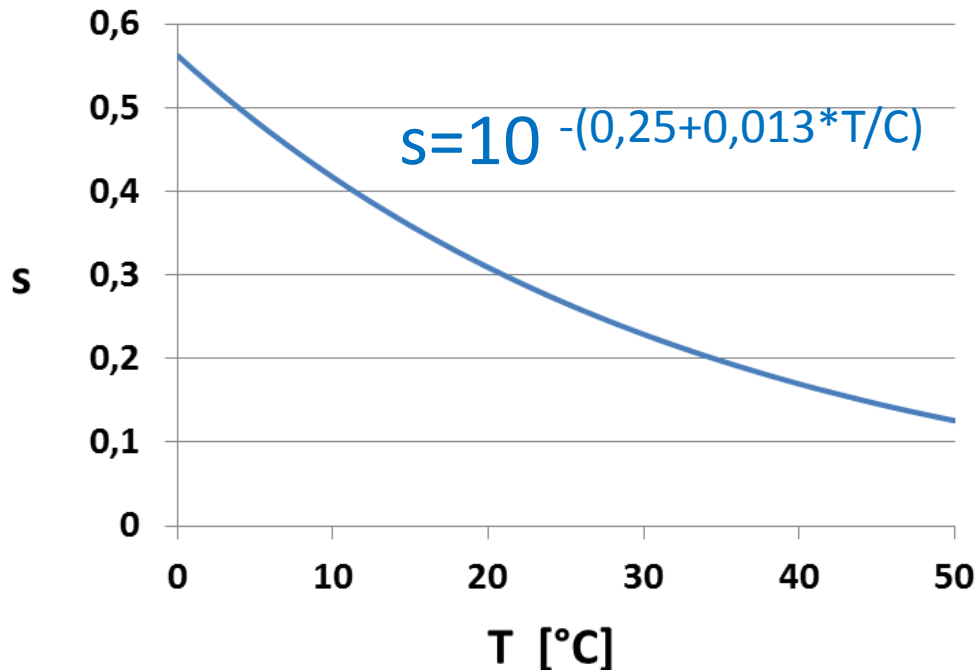
bei der die Betriebskosten (OPEX) MINIMAL sind!

7.) Wie kommt Ozon ins Wasser ?

Henry-Law: Definiert Gleichgewicht zwischen Ozondichte in Gasphase und Ozonkonzentration in Flüssigkeit.

$$n_{3g}(t) = kH(T_w) \cdot n_{3fl}(t)$$

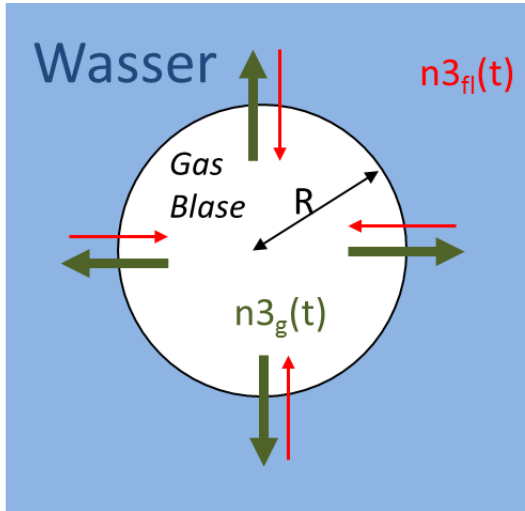
Ozon Löslichkeit in Wasser: $s = n_{3fl} / n_{3g}$



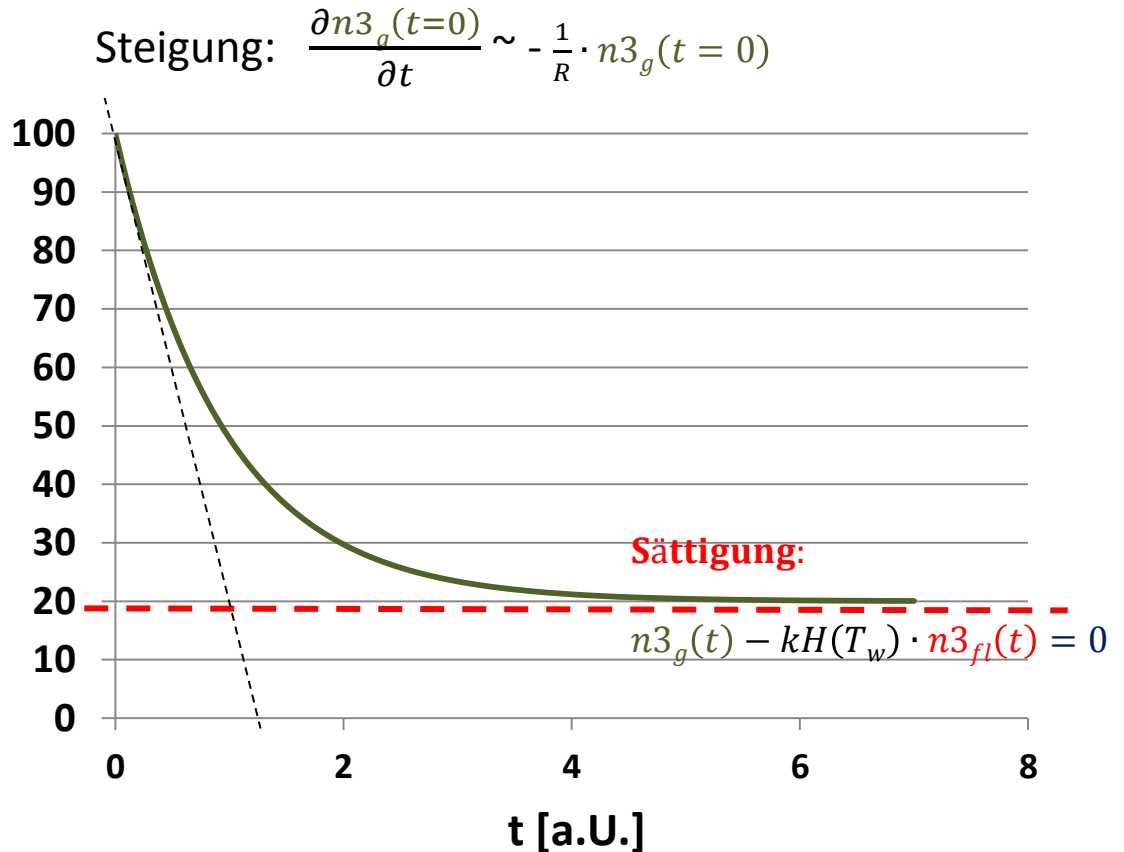
$$\Rightarrow s = 0.31 \Rightarrow \frac{n_{3fl}}{n_{H_2O}} = 17 \text{ppm}$$

Dynamisch: Wie eine Blase Ozon verliert:

$$n3_g(t) > k_H(T_w) \cdot n3_{fl}(t)$$



$$\frac{\partial n3_g(t)}{\partial t} \sim -\frac{1}{R} \cdot (n3_g(t) - k_H(T_w) \cdot n3_{fl}(t))$$

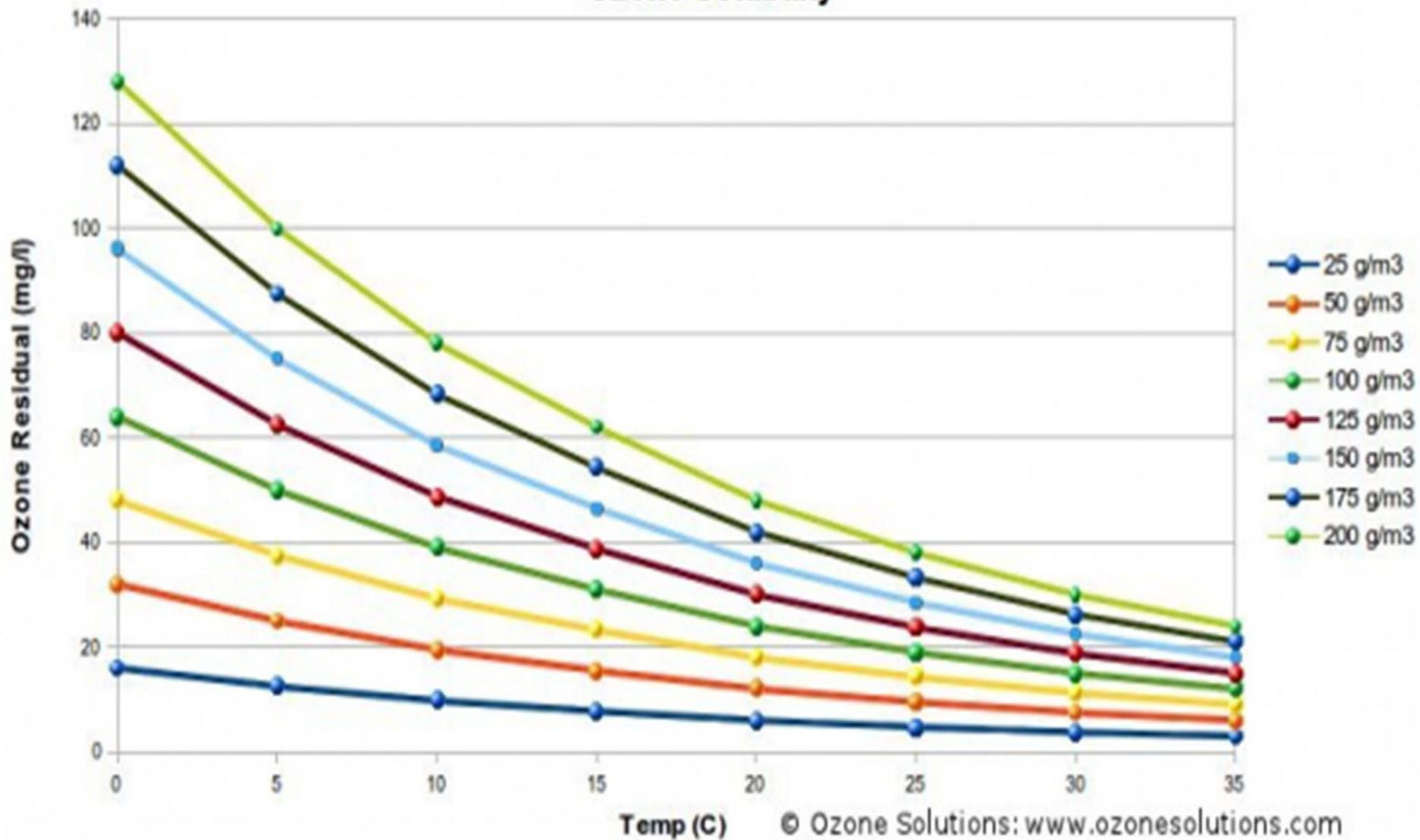


Wichtig:

KONTAKTFLÄCHE Wasser-Gas sollte so groß wie mgl. Sein!

Viele **KLEINE BLASEN!**

Ozone Solubility



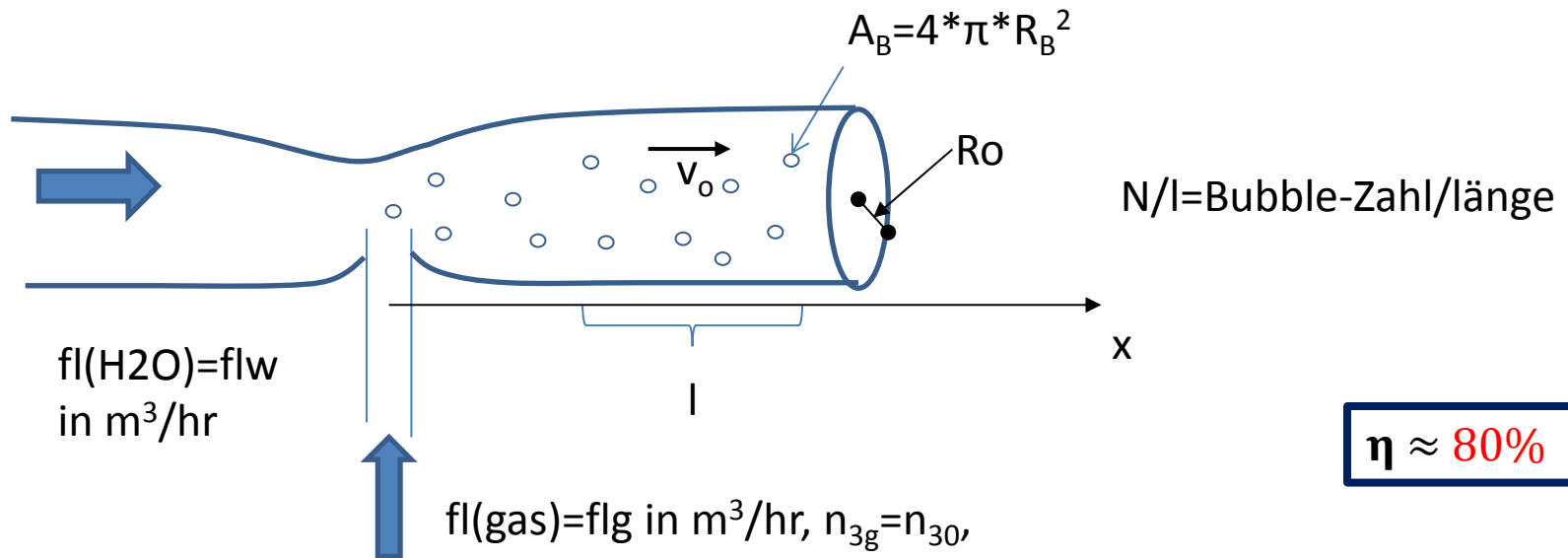
Eintragungssysteme:

Max. erreichbare n_{3L} : $n_{3L} \leq \mathbf{s} * n_{3g}(t=0)$

$$\text{Mischeffizienz: } \boldsymbol{\eta}(x) = \frac{n_{3g}(0) - n_{3g}(x)}{n_{3g}(0)}$$

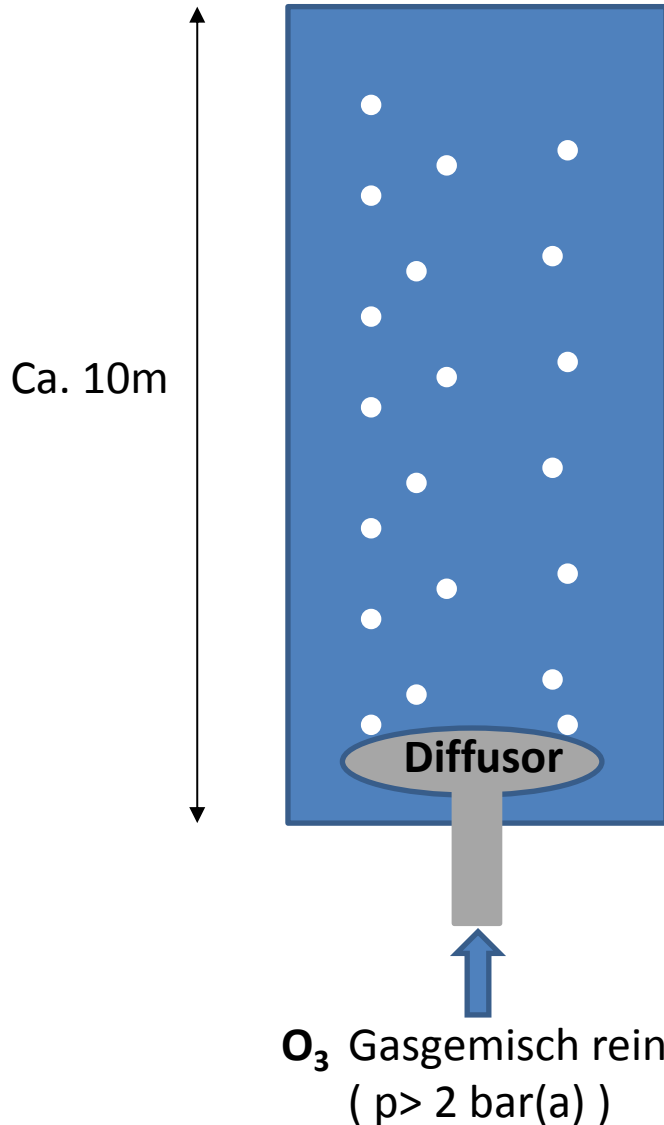
$$\text{Max. erreichbare Mischeffizienz: } \boldsymbol{\eta}(t \rightarrow \infty) = \frac{1}{1 + (1/s) * \frac{flg}{flw}}$$

1.) Kleine Anlagen: Venturi mit **Pumpe**:



2.) Große Anlagen: Bubble Columns

$\eta \approx 80\%$



Air bubble rise velocity in H₂O

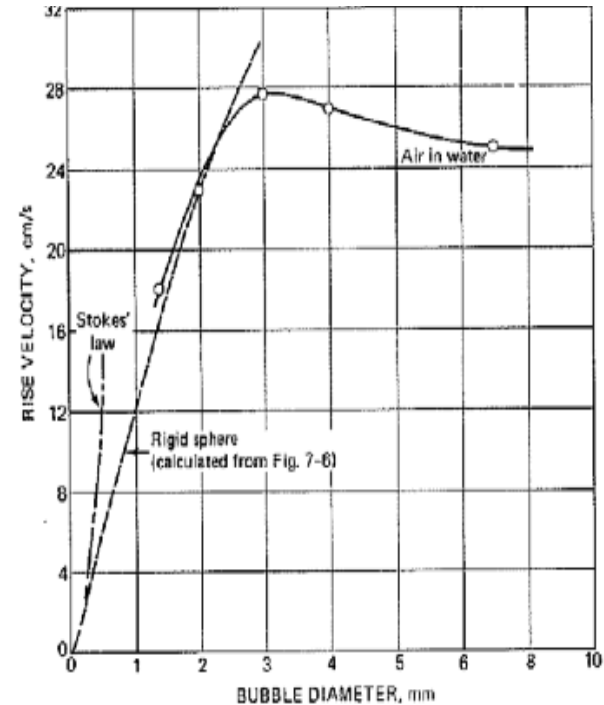
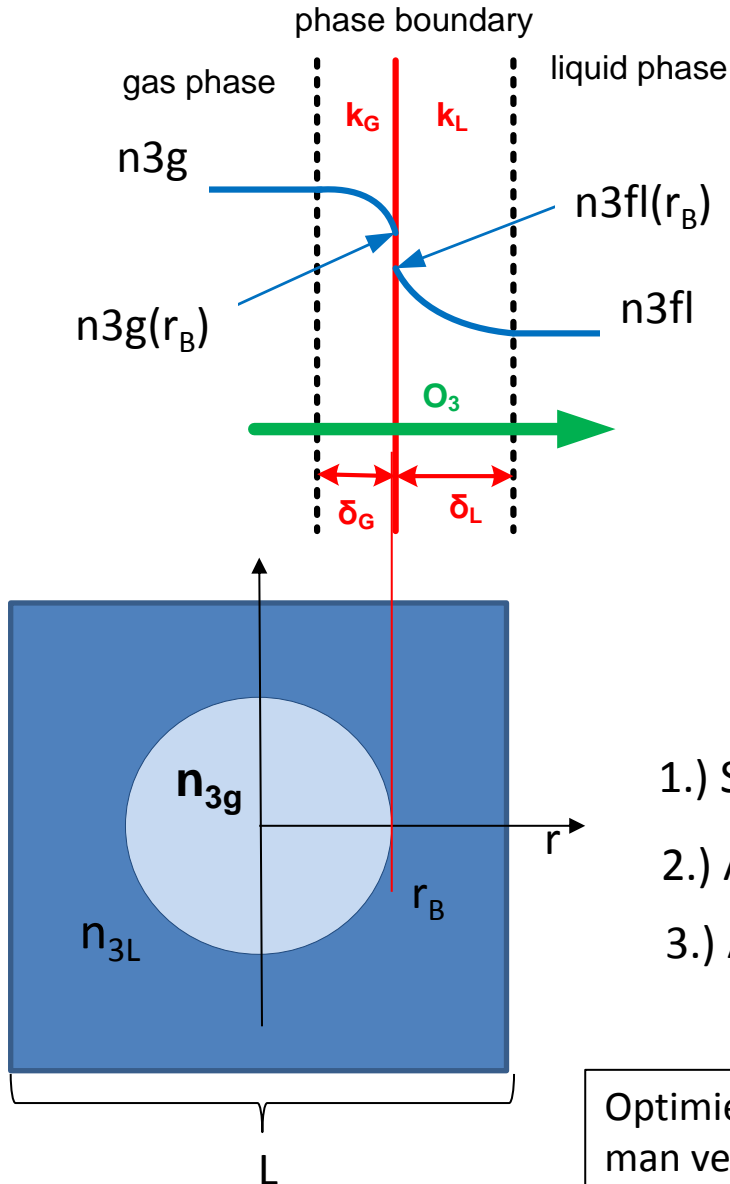


Fig. 9. Rise velocity of air bubbles in water [source j.l.l. baker and B.T. chao, aiche J., 11:268]

Insbesondere das Verhalten der Blasen während des Aufstiegs und deren Größenverteilung am Diffusor sind wenig verstanden und Gegenstand aktiver Forschung.

Eintragsmechanismus im Detail: Die Macht der Diffusion...das 2 Film Model:

LIMIT: Diffusionskoeff. O₃ in H₂O: $D_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$



Diffusionskoeff. O₃ in O₂: $D_g = 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$(1) \partial_t n_{3g} * \frac{4\pi * r_B^3}{3} = -D_g * \frac{n_{3g}(t) - n_{3g}(r_B)}{\delta_g} * 4\pi * r_B^2$$

$$(2) S = \frac{n_{3fl}(r_B)}{n_{3g}(r_B)} \quad (= \text{Löslichkeit! hier gilt Henry!})$$

$$(3) D_g * \frac{n_{3g}(t) - n_{3g}(r_B)}{\delta_g} = D_L * \frac{n_{3fl}(r_B) - n_{3fl}(t)}{\delta_L}$$

$$(4) \partial_t n_{3fl} * \left(L^3 - \frac{4\pi * r_B^3}{3} \right) = -D_L * \frac{n_{3fl}(r_B) - n_{3fl}(t)}{\delta_L} * 4\pi * r_B^2$$

AWP: $n_{3g}(t=0) = n_{3g}(0)$
 $n_{3fl}(t=0) = 0$

- 1.) Stehende Blase : $\tau_3 \approx 500s$ @ $T_w = 20C$ & $r_B = 0,1cm$
- 2.) Aufsteigende Blase, laminarer Fluss: $\tau_3 \approx 20s$
- 3.) Aufsteigende Blase, turbulenter Fluss
 + Ozon Fresser: $\tau_3 < 20s$

Optimierung eines Eintragungssystems ist ein hochkomplexes Problem, das man versucht mit **CFD** Simulationen in den Griff zu kriegen

Ganz Neu: Nano-Bubbles:

Bubble Durchmesser: ca. 100nm = 0,1 μm

Bubble Konzentration: 10^8 Bubbles / cm^3

Bubble Lebensdauer: \sim Tage (milchige Flüssigkeit,
Brownsche Bewegung)

Gasdruck in Bubble: **30bar(!)** (wegen Oberflächenspannung H_2O : $p_{\text{ST}} = 2\sigma/r_B$)

Energieverbrauch: **1kWh/m³(H₂O)**

flow(Gas) \sim 0,05 Nm³/hr * flow(H₂O)/(m³/hr)

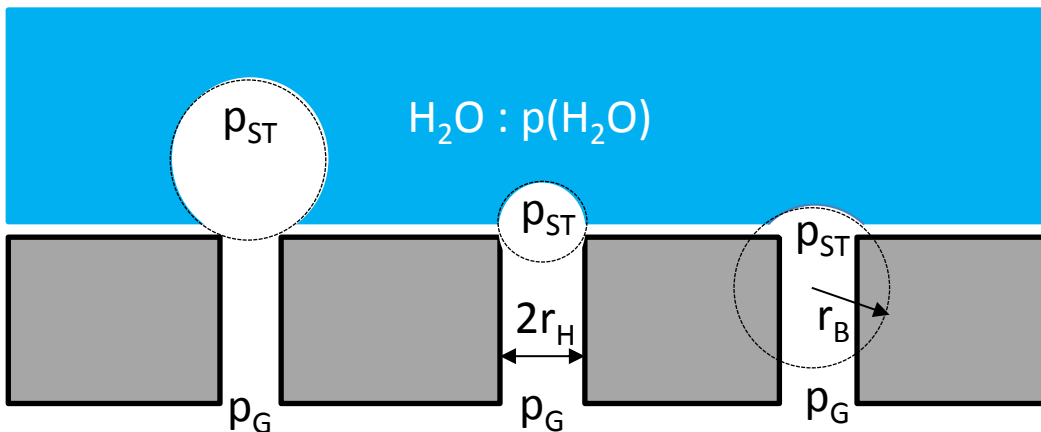
pH- dependent ζ -Potential \sim - **30mV** (*Bubbles stossen sich ab...coagulieren nicht!*)

Erhöhte Bioaktivität im Wasser (SEHR VIEL O₂ im Wasser gelöst...)



$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m} \sim \frac{E_B(\text{H}_2\text{O})_{\text{Surface}}}{A_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Oberflächenspannung => **Druck:** $p_{\text{ST}} = 2\sigma/r_B$



Füllen: $p_G > p_{\text{ST}} + p(\text{H}_2\text{O})$

Ablösen:

$$g \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{4\pi}{3} r_B^3 = p_{\text{ST}} \cdot \pi \cdot r_B^2$$

Zusammenfassung:

Die Löslichkeit von Ozon in Wasser unterliegt HENRY's Gesetz.

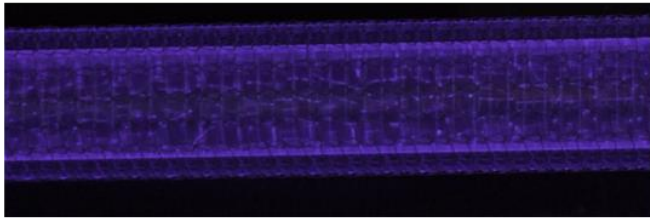
Typischerweise schafft man es ca. 80% des Ozons ins Wasser zu transferieren.

Es handelt sich um einen, wenn im Detail betrachtet, hochkomplexen Prozess an dessen Verständnis aktiv geforscht wird.

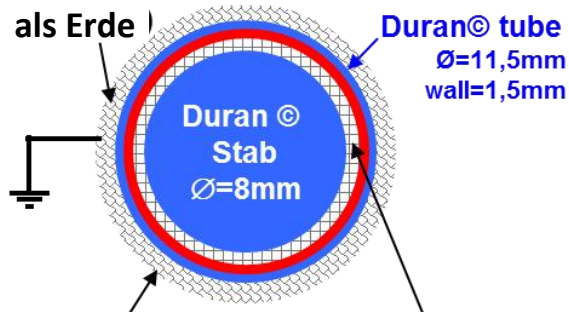
8.) Was ist so besonders an WEDECO Ozon Generatoren?

Die Rundhohlschnur!

Foto vom **Plasma** im Gap



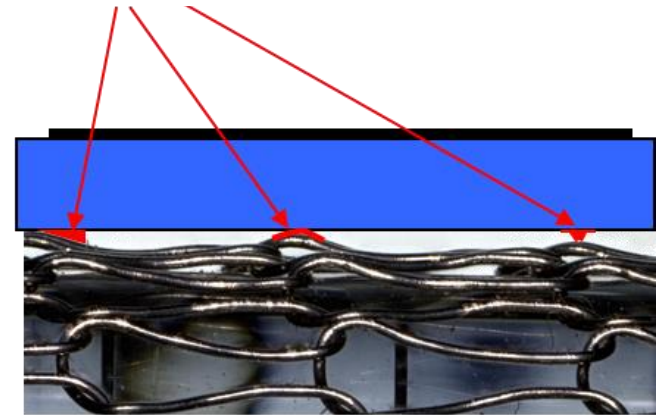
Feiner Maschendraht als Erde



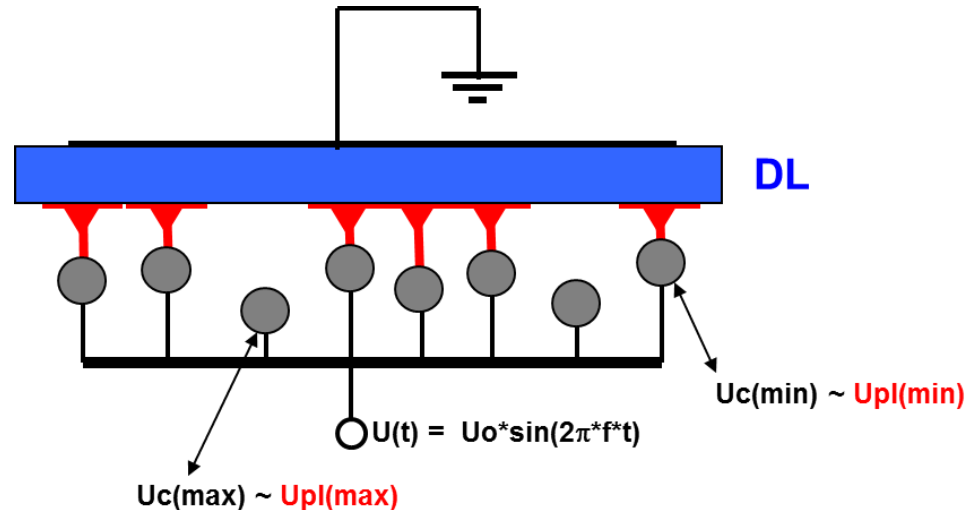
Mesh "Rundhohlschnur" (RHS),
Wire 1.4571/ 50µm,
Mesh size 1x4 mm

Mesh "Rundhohlschnur" (RHS),
Wire 1.4571/ 180µm,
Mesh size 1x4 mm

Mikroentladungen genau da, wo Maschen das Glas berühren



std. 180 µm RHS



Zusammenfassung:

Die Rundhohlschnur **HOMOGENISIERT** die Entladung.

➔ **Thermischer UND elektrischer Stress auf das Dielektrikum wird MINIMAL, was in hoher Effizienz und höchster Lebensdauer (10 Jahre Garantie) resultiert.**

DANKE!