

VALERI CONSULENZA INDUSTRIALE

di Gualtiero A.N. Valeri

VALERI INDUSTRIELLE BERATUNG - VALERI CONSULTATION INDUSTRIELLE

VALERI INDUSTRIAL CONSULTING - VALERI ASESORAMIENTO INDUSTRIAL

Via Besso, 59 – P.O. Box 729 - 6903 Lugano (CH)

phone +41/91/960 05 60-61 - fax +41/91/960 05 62

e-mail: valeri@valericonsulenza.eu

Web: www.valericonsulenza.eu

SU UN NUOVO PARAMETRO CARATTERIZZANTE LE CELLE OZONOGENE

Convegno Associazione Italiana Progettisti Industriali, Milano, 15 novembre 2004

Si sviluppano delle considerazioni relativamente ai parametri fondamentali che caratterizzano le celle ozonogene – per le quali non sono ancora noti modelli teorici organici per il dimensionamento – ed è introdotto un nuovo parametro globale che permette una misura preventiva dell'efficienza della cella, di facile calcolo ed altrettanto facile misurazione, si da poter eseguire un rapido controllo di qualità delle celle, sia in produzione che in opera: la capacità elettrica.

L' OZONO

L'ozono è una forma allotropica dell'ossigeno, formata da molecole triatomiche anziché biatomiche come l'ossigeno ordinario, ottenuto per la prima volta da Schoenbein nel 1839, identificato chimicamente da Soret nel 1863, e che da circa un secolo ha iniziato a trovare applicazione industriale con il trattamento delle acque potabili (Nizza 1906).

È un gas instabile (gassoso, a 20°C ha un tempo di dimezzamento di tre giorni, in soluzione acquosa di 20 minuti), ed allo stato liquido è esplosivo. Non può dunque essere conservato, e deve essere prodotto al momento dell'uso.

Ha odore caratteristico, pungente (il suo nome deriva dal greco *odoroso*), è fortemente irritante per le mucose.

La sua importanza pratica è collegata al suo altissimo potenziale ossidante (secondo solo a quello del fluoro, al quarto posto se consideriamo anche il radicale ossidrilico e l'ossigeno nascente), e, correlatamente, ad essere un forte vettore di energia chimica.

I suoi impieghi principali sono nel trattamento delle acque – potabilizzazione e trattamento di reflui -, per le sue proprietà biocide, di eliminare colori ed odori, di ossidare le sostanze organiche (compresi i fenoli), di facilitare la precipitazione di solidi sospesi. Trova inoltre applicazione nella sbianca della pasta di cellulosa e del caolino.

L'ozono sta, da circa vent'anni, iniziando a trovare interessanti applicazioni in terapia, nel trattamento di vari tipi di patologie.

Altre applicazioni si possono, o si potranno avere, nella disinfezione di superfici tramite soluzioni di acqua ozonizzata, come reattivo ossidante nella chimica industriale, nel trattamento di effluenti gassosi.

La produzione di ozono si attua prevalentemente tramite scariche silenziose in celle che ricalcano il brevetto di Werner Von Siemens del 1857 ed i generatori d'ozono progettati da Welsbach nel 1950.

I PROCESSI PER LA PRODUZIONE DI OZONO

Il processo più importante per la produzione di ozono è mediante generatori ad effetto corona, che si sono dimostrati particolarmente efficienti, e dei quali si sono sviluppate diverse varianti, anche se la cella più diffusa è quella sul modello Siemens ad elettrodi concentrici

Tra i loro vantaggi, la possibilità di costruire generatori di dimensioni anche contenute, quella di poter produrre ozono riducendo al minimo la produzione di altri gas irritanti, la longevità delle celle ad effetto corona, che può superare i dieci anni, e l'elevata produttività.

Un altro processo impiega lampade a raggi ultravioletti con banda di emissione concentrata sugli 185 nm.

Queste presentano innumerevoli svantaggi rispetto alle celle ad effetto corona: produttività di ozono molto più modesta, concentrazioni massime di ozono ottenibili pari ad un decimo di quelle ottenute con le celle ad effetto corona, elevato consumo di elettricità, breve vita operativa delle lampade.

Un terzo processo ottiene ozono direttamente per via elettrolitica, ed è stato sperimentato alcuni anni fa nella depurazione di acque reflue dall'industria farmaceutica.

LE CARATTERISTICHE COSTRUTTIVE DELLE CELLE OZONOGENE

Le celle ozonogene ad effetto corona di tipo più classico sono costituite da un elettrodo centrale collegato ad un generatore di media tensione (7.000 ÷ 30.000 V); attorno ad esso c'è una intercapedine di 0,8 ÷ 1,5 mm in cui scorre l'aria o l'ossigeno. Attorno vi è un tubo di materiale dielettrico, ordinariamente vetro borosilicato oppure ceramica (questa introdotta tra il 1984 ed il 1985), rivestito all'esterno di un film conduttivo metallico, collegato a terra (in certi casi tali collegamenti possono essere invertiti).

Oltre questo tipo di cella, negli ultimi vent'anni sono state provate una serie di celle, sempre basate sull'effetto corona, a geometria innovativa: ad intercapedine ampia, a scarica fredda, tipo Siemens a piccolissima intercapedine, a elettrodo in rete metallica, ad elettrodo in filo metallico fine, oltre ad innumerevoli altri esperimenti basati su tecnologie o materiali speciali.

La frequenza operativa di una cella ozonogena può variare tra i 50 ad oltre 1000 Hz.

La pressione di esercizio può variare tra quella atmosferica a 3 bar. Si tenga presente che la formazione di ozono dall'ossigeno avviene con diminuzione del numero di moli, e dunque è favorita dalla pressione.

Giacché una quota variabile tra l'85% ed il 95% dell'energia che alimenta le celle viene trasformato in calore, esso deve essere rimosso tramite un opportuno sistema di raffreddamento, ad aria od a acqua.

L'IMPIEGO DI ARIA OD OSSIGENO

Le celle ozonogene possono essere alimentate da aria oppure da ossigeno.

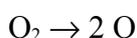
Nelle due condizioni si hanno diversi meccanismi di reazione, in quanto diluendo l'ossigeno con un gas inerte si ha un effetto catalitico sulla produzione di ozono; nel caso dell'azoto presente

nel 78% (v/v) nell'aria, a quest'effetto catalitico si accompagna la tendenza a formare una miscela di ossidi di azoto.

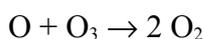
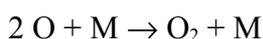
Operando con aria si ha una maggiore complessità degli apparati a monte delle celle ozonogene, in quanto l'aria deve essere disidratata e purificata a fondo da tracce di olio, che danno luogo a depositi all'interno delle celle stesse, favorendo il generarsi di archi che danneggiano la cella. Utilizzando aria si arriva a concentrazioni di ozono del 6% (p/p), 76,8 g/Nm³ (la maggior parte dei generatori industriali dà una concentrazione di ozono di 25 g/Nm³), con rese di 0,028 g/kJ. Si ha una minore produzione di calore, con meno necessità di raffreddamento forzato della cella ed un certo risparmio sui costi di esercizio, dato che si lavora con aria atmosferica.

Operando con ossigeno, esso può essere avviato direttamente alle celle ozonogene, in quanto esso è fornito già secco e molto puro. Le concentrazioni di ozono raggiungibili possono superare il 20% (p/p), 286 g/Nm³, con rese di 0,069 g/kJ. La produzione di calore, essendo collegata alla quantità di ozono formata, è più intensa.

In ossigeno, le reazioni che portano alla formazione di ozono sono le seguenti:

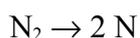
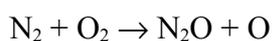


con la presenza delle seguenti reazioni concorrenti che ricombinano l'ossigeno atomico e decompongono l'ozono formato:

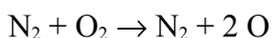
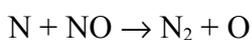
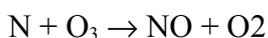
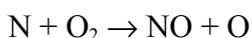


Specie che si ritrovano nell'ambiente di reazione sono inoltre O⁺, O₂⁺, O⁻, O₂⁻ e O₃⁻, che, tuttavia, non partecipano significativamente al meccanismo di formazione dell'ozono.

In aria compaiono tutte le reazioni sopra descritte, con il dettaglio che "M" può essere anche una molecola di N₂, compaiono anche gli ioni N⁺ ed N₂⁺, oltre alle reazioni che portano alla formazione di ossidi di azoto:



(Queste due reazioni hanno luogo entro 100 ns dall'inizio di una microscarica.)



Di seguito si formano le molecole NO₂, N₂O₃, N₂O₅ e NO₃.

LE MICROSCARICHE

Quando operiamo in una struttura e nelle condizioni quale quelle di una cella ozonogena, in cui si trovano due elettrodi affacciati sottoposti ad un'alta differenza di potenziale e una barriera costituita da un dielettrico, a pressione prossima a quella atmosferica, si ha la formazione di un gran numero di microscariche omogeneamente distribuite.

L'ozono si forma appunto in queste microscariche e non nello spazio circostante.

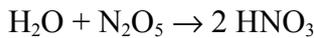
Il raggio del canale attraverso cui si propaga la microscarica è di circa 100 µm e si disperde su un'ampia superficie di scarica sul dielettrico. La sua durata è dell'ordine dei nanosecondi. La densità di corrente è di 100 ÷ 1000 A/cm², e la carica trasportata dell'ordine di 10⁻¹⁰ ÷ 10⁻⁹ C.

L'EFFETTO DEL PUNTO DI RUGIADA

Un parametro critico per la resa di una cella ozonogena alimentata ad aria (generalmente se si utilizza l'ossigeno esso è già fornito secco) è la sua umidità.

Il punto di rugiada minimo per garantire un buon funzionamento e resa della cella è di -60°C.

Oltre ad un rapido decremento della resa relativa in ozono, si ha nella cella la produzione di acido nitrico, che attacca profondamente sia talune parti della cella sia gli organi a valle di essa.



Aumenta, inoltre, la possibilità dell'innesco di archi elettrici distruttivi all'interno della cella stessa.

L'EFFETTO DELLA FREQUENZA

La frequenza di lavoro di una cella ozonogena si definisce bassa, media od alta a seconda che rientri nelle seguenti fasce:

- *bassa frequenza* – 50 ÷ 100 Hz
- *media frequenza* – 100 ÷ 1000 Hz
- *alta frequenza* – oltre i 1000 Hz

Se si considera la superficie (generalmente cilindrica per una cella classica) e la potenza assorbita dalla cella stessa, possiamo definire una densità di potenza esprimibile in kW/m². Con l'aumentare della frequenza di alimentazione, aumenta pure la densità di potenza della cella.

Una cella ozonogena a bassa frequenza (50 Hz) lavora con una densità di potenza di 0,2 ÷ 0,5 kW/m², mentre con le attuali celle a media frequenza si raggiungono 2 ÷ 5 kW/m².

Con l'aumento della potenza assorbita aumenta pure la quantità di ozono prodotta, di conseguenza maggiore è la frequenza, minore è l'ingombro del generatore.

Con l'aumento della frequenza, si può abbassare pure la tensione di esercizio aumentando la durata dei tubi di dielettrico, e, in generale, di tutto l'apparato.

Una relazione che lega la potenza assorbibile dalla cella alla frequenza, è la *formula di Manley*:

$$P = 4 \cdot f \cdot C_v \cdot U_d \cdot [U_m - U_d \cdot (1 + \frac{C_a}{C_v})]$$

Dove: P = potenza
 f = frequenza

C_v = capacità del dielettrico

C_a = capacità dell'intercapedine

U_d = tensione di scarica

U_m = tensione di picco

LA PRODUZIONE DI CALORE

La produzione di calore è proporzionale alla quantità di ozono generata, ma con il crescere della temperatura l'ozono formato tende a decomporsi.

Questo si può notare anche in condizioni statiche, dove la velocità di decomposizione dell'ozono aumenta con la temperatura, tanto allo stato gassoso che in soluzione.

È pertanto necessario raffreddare le celle. Per piccole potenze si può ancora sfruttare il raffreddamento naturale, ma, man mano che la potenza aumenta, è necessario ricorrere al raffreddamento forzato ad aria e quindi ad acqua. Talvolta si refrigera l'aria prima di avviarla alle celle.

La quantità di calore generata è di circa 18,63 kcal/g di ozono prodotto.

La quantità di acqua impiegata per il raffreddamento delle celle è mediamente 2,05 l/g di ozono prodotto, con scostamenti da questo valore sino a +50% in apparecchi con potenzialità minori di 150 g/h di ozono.

LO SPESSORE DELL'INTERCAPEDINE

Un fattore particolarmente critico, è lo spazio tra l'elettrodo centrale ed il tubo di materiale dielettrico – generalmente vetro borosilicato -.

Con l'aumentare di questo spazio, diminuisce sensibilmente la produzione di ozono, anche in relazione ad un maggior sviluppo di calore che tende a distruggere l'ozono formato. L'aumento del calore prodotto appare crescere in misura esponenziale con l'ampiezza di questo spazio.

Correlatamente, diventa critica la precisione di lavorazione dell'elettrodo centrale, del tubo dielettrico e del rispettivo centraggio.

Se non è difficile ottenere elettrodi, solitamente in acciaio inox, con un'ottima precisione di lavorazione, se il problema del centraggio può essere risolto con opportuni accorgimenti costruttivi, assai più critica è la situazione per il tubo dielettrico, abitualmente vetro borosilicato, appunto, difficilmente disponibile di precisione, e soggetto a tolleranze piuttosto ampie su spessore, linearità ed eccentricità.

La dimensione dello spazio elettrodo-tubo dielettrico e la precisione meccanica della cella manifestano maggiormente il loro peso quando ci si spinge verso alte concentrazioni d'ozono.

LA TENSIONE DI LAVORO DELLE CELLE

Come già detto, la maggior parte delle celle ozonogene lavora con tensioni comprese tra i 7.000 e 30.000 V.

Una relazione la tensione di esercizio, la potenza assorbita, la frequenza e la costante dielettrica, è la seguente:

$$U = \frac{P}{f \cdot C_v \cdot U_d} + U_d$$

Dove: P = potenza

f = frequenza

C_v = capacità del dielettrico

U_d = tensione di scarica

U = tensione di alimentazione

Il massimo della potenza trasmessa attraverso la scarica nel gas si ha nel caso:

$$Ud = \frac{1}{2} U$$

POTENZA ASSORBITA E PRODUZIONE DI OZONO

Teoricamente, per generare 1 g/h di ozono, necessiterebbero 0,83 W/(g/h), mentre, mediamente, in una cella ozonogena industriale osserviamo un assorbimento di 21,67 W/(g/h), cioè un rendimento del 3,85%.

Un buon accordo tra la produzione di ozono e la potenza assorbita lo da la seguente formula empirica:

$$VAI(g/h) = 20 + \left(4 - \frac{\sqrt{O_3(g/h)}}{10} \right)^2$$

LA CAPACITÀ ELETTRICA DELLE CELLE

Da quanto precedentemente detto, si comprende facilmente che una cella ozonogena ad effetto corona, dal punto di vista elettrico, si comporta come un elemento capacitativo, e che le caratteristiche che concorrono a determinarne la capacità coincidono, in buona misura, con quelle che ne determinano l'efficienza nella produzione di ozono: essa aumenta con l'aumentare della superficie del tubo dielettrico, con la sua costante dielettrica, mentre diminuisce con l'aumentare dell'intercapedine dielettrico/elettrico.

Con l'aumentare della lunghezza della cella aumenta la produzione di ozono, almeno sinché si raggiunge la saturazione: per i grandi generatori industriali si può arrivare a lunghezze di 4 ÷ 6 m. Chiaramente insorge il problema della centratura degli elementi concentrici della cella, per l'inflessione dei tubi.

Si nota come scostamenti sullo spessore, linearità ed eccentricità del tubo dielettrico (nonché dell'elettrodo centrale) influenzano negativamente la capacità elettrica della cella.

Possiamo calcolare facilmente la capacità elettrica teorica della cella ozonogena:

$$C = \frac{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot l}{\sum_0^n \frac{\ln(ai + 1/ai)}{\kappa_i}}$$

Dove: C = capacità

ϵ_0 = costante dielettrica del vuoto

l = lunghezza utile della cella

a_i = spessore dello strato dielettrico

κ_i = fattore dielettrico del materiale

Confrontando la capacità calcolata con quella misurata sulla cella reale, possiamo avere una misura complessiva dell'efficienza della cella su quella calcolata.

Possiamo anche facilmente confrontare l'efficienza relativa tra celle diversamente dimensionate.

Possiamo anche leggere, anche sulla base delle formule precedenti, una correlazione tra capacità elettrica, e dunque la carica immagazzinabile, e la capacità di generare ozono.

Si è proceduto ad un confronto tra la capacità elettrica calcolata di una cella ed un campione di celle provenienti dalla produzione, che ha mostrato un buon accordo con quanto esposto.

Purtroppo, non è stato ancora possibile raffrontare, per la mancanza di strumenti precisi, la capacità elettrica delle celle e la loro potenzialità in termini di produrre ozono.

CONCLUSIONI

Sebbene il lavoro compiuto sinora sulla tecnologia di produzione dell'ozono, ed in particolare nell'ultimo quarto di secolo, sia stato notevole, si nota come non esista ancora un modello organico e completo che permetta di prevedere ed ottimizzare in fase di progetto una cella ozonogena.

Si osserva ancora come le celle ozonogene siano ancora componenti relativamente "fragili", con la possibilità dell'innestarsi di archi elettrici molto distruttivi, dove tutta la carica elettrica immagazzinata nella cella si scarica, di colpo, in un'unica, violento arco, che facilmente perfora il dielettrico.

Rimane dunque ancora molto aperta la ricerca di nuove geometria di celle più compatte, più durevoli e meno costose.

Non ultimo, il campo dell'applicazione dell'ozono e della sua tecnologia appare ancora molto limitato rispetto alle sue possibilità naturali, ivi compreso il settore più classico del trattamento delle acque sia potabili sia reflue, ed in molte tecnologie chimiche.

Gualtiero A.N. Valeri