臭氧产业的革命性创新

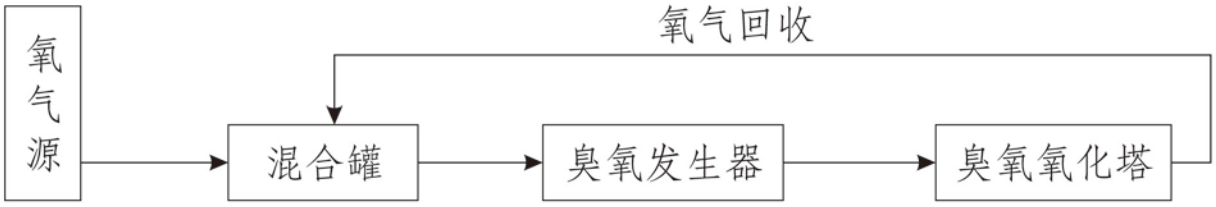
臭氧浓缩与氧气回收技术在臭氧产业中的应用

成都康亚环保科技有限公司　蹇守民

近几十年来，臭氧应用发展很快，成为了一个具有一定规模、应用领域较广的产业。虽然臭氧在应用中具有很多其他方法所不具有的优点，但是，臭氧的制造成本居高不下、浓度偏低，却是业界的一大痛点，这在一定程度上制约了臭氧的应用和发展。

工业制造臭氧绝大多数都是以氧气为原料，通过高压放电方法制取，但是氧气的利用率很低。目前氧气的利用率一般在 8%-10%之间，90%以上的氧气没有得到利用，包括著名的瑞士奥宗尼亚公司、日本三菱集团等概莫能外。这部分没有得到利用的氧气过去一般是随臭氧投入使用，被白白的浪费了，这就加大了臭氧的制造成本。业界就如何提高氧气的利用率和臭氧的浓度，曾经长时间地进行了大量的研究，如改变臭氧管的放电电压、频率、介质，将放电方式由管式改作板式等等，但都收效甚微。根本的原因是氧气在高压放电条件下生成臭氧的反应是一个可逆反应，生成的臭氧在高压放电条件下相当一部分又很快分解为氧气。

针对这样的状况，清华大学李汉忠教授指出：“将氧气和臭氧分离并回收利用，这是臭氧产业的一个重要出路。”这在传统方法之外提供了一个新的思路，有的企业也取得了成功。如四川省绵阳市的西普化工有限公司就成功地将氧气回收使用。其工作原理如下图所示：



这种氧气回收办法称为终端回收。但是这种办法仅局限在化学氧化等少数领域，在臭氧应用最多的水处理和废气处理领域中却很难使用。因为在水处理过程中，氧气和臭氧的混合气体经过暴气后回收，气体中含有很多水气和有机物，不能直接进入臭氧发生器使用，而要清除水分和有机物难度大、成本高，甚至得不偿失。在废气处理中氧气回收难度更大。因此，终端回收的方法在水处理和废气处理等领域一直未能得到推广应用。

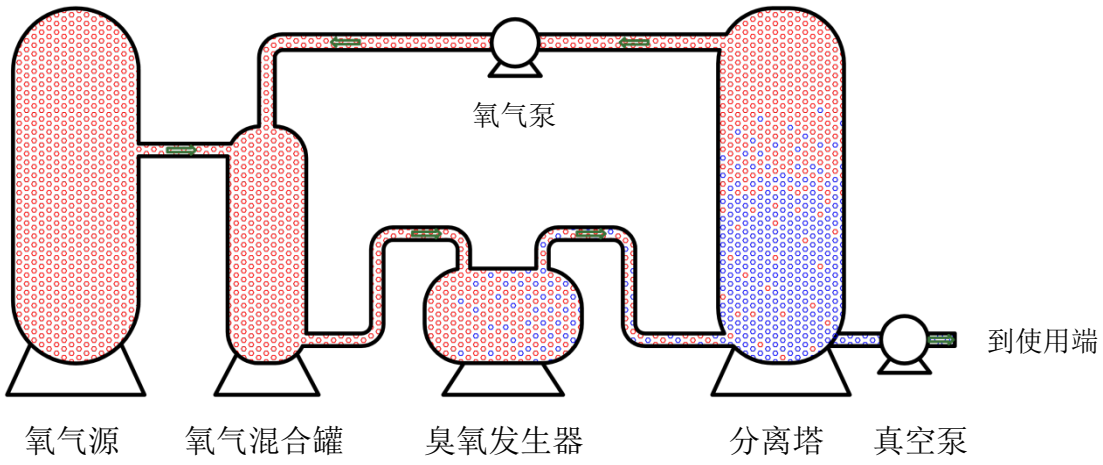
成都康亚环保科技有限公司经过多年研究，通过大量基础性实验及中试，在业界率先开

发出可以工业应用的**臭氧浓缩技术**及**臭氧气中剩余氧回收技术**，实现了臭氧和氧气在臭氧投入使用前的高效分离，并将分离出的氧气重新作原料制造臭氧且循环利用，将氧气最大限度地加以利用，大大降低了臭氧的制备和运行费用，这在臭氧产业界是一次重大的突破、也是一项重要技术创新。目前，国内大型工业级臭氧发生器主要应用于烟气脱硝、饮用水处理、工业废水处理、市政污水处理及精细化工合成等领域。这种在臭氧投入使用前的氧气回收办法称为前端回收。

氧气前端回收装置具有两个方面的功效：

一、提高氧气的利用率

臭氧气中氧气回收技术是通过特殊的吸附分离工艺，采用专用高效臭氧吸附剂，实现臭氧气中臭氧与氧气吸附分离、氧气回收利用以及臭氧浓缩（需要时）的工艺过程。将氧气和臭氧的混合气体在投入使用以前进行分离，并将分离出来的氧气回收利用，既实现了氧气的大幅度回收利用，又避免了终端回收所需的处理。其工作原理如下图所示：



分离塔内装有专用高效臭氧吸附剂，图中红色圆点代表氧气，蓝色圆点代表臭氧。氧气和臭氧的混合气体进入分离塔后，臭氧被吸附在吸附剂内，氧气则从分离塔内分离出被回收重新利用。被吸附在塔内的臭氧使用干燥空气吹扫，或用真空泵脱附送至使用瑞使用。整个工艺由 PLC 控制，自动循环、连续进行。

经四川省产品质量监督检验检测院检测，未转化部分的氧气的回收率为 85.37%，臭氧的回收率为 97.75%；该技术在臭氧产业界是一个创新，相关技术部分已取得国家专利，填补了业界的这一空白。







目前，国内外臭氧生产厂家很多，但是氧气的利用率相差不多。下表是目前国内生产规模最大、技术最先进企业之一的某企业网站截图，表中所示各种型号的臭氧浓度 wt%均为 8-10（约 120mg/L-150mg/L），这个浓度百分比也就是氧气转化为臭氧的转化率或利用率，也就是说 90%以上的氧气没有得到利用，基本被浪费了。

氧气源50kg/h-150kg/h大型臭氧发生器技术参数表

型号	臭氧产量 Kg/h	气量Nm^3/h	臭氧浓度wt%	冷却水流量 m^3/h	功耗 Kwh/kgO_3	参考尺寸 W*D*Hmm
CF-G-2-50kg	50	350-437	8-10	100	6-8	6000*4000*2600
CF-G-2-60kg	60	420-525	8-10	120	6-8	6000*4200*2800
CF-G-2-80kg	80	560-700	8-10	160	6-8	7200*4500*3000
CF-G-2-100kg	100	700-875	8-10	200	6-8	7200*4500*3400
CF-G-2-120kg	120	840-1050	8-10	240	6-8	7200*5000*3500
CF-G-2-150kg	150	1050-1312	8-10	300	6-8	7800*5000*3500

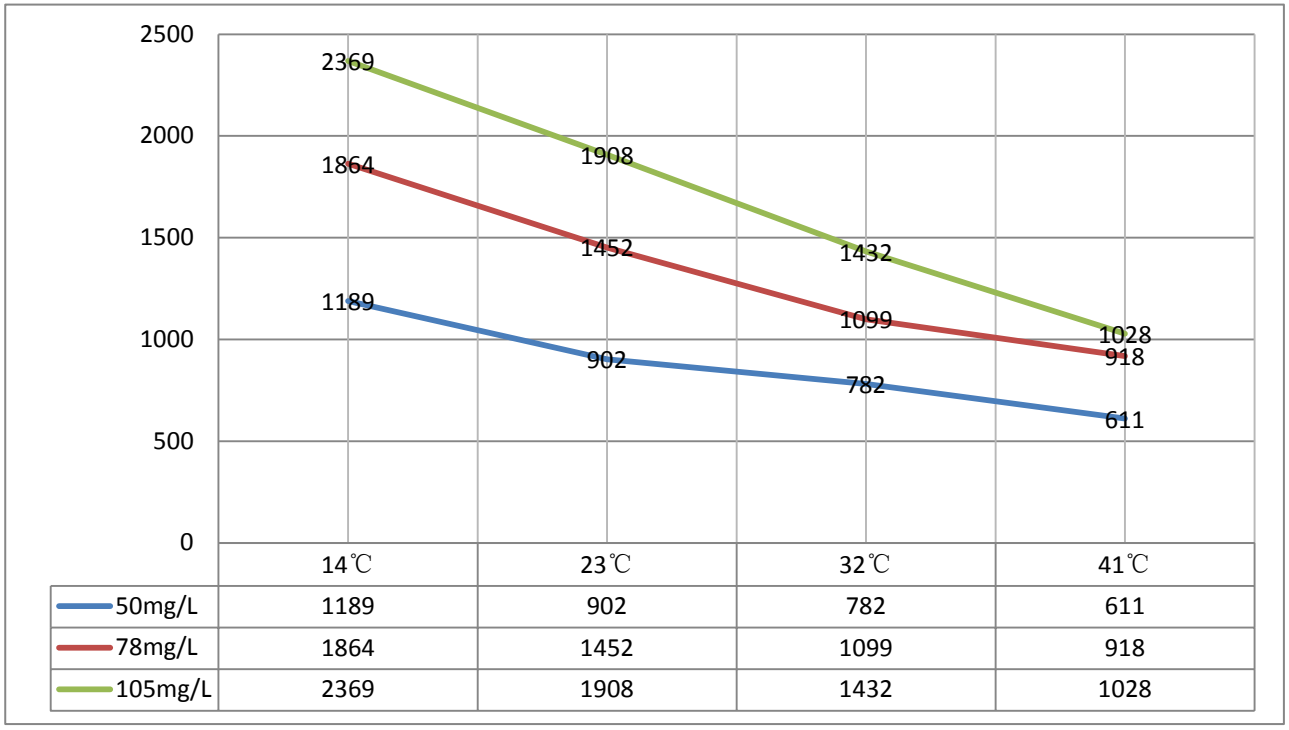
按照 10%转化率计算，制造 1 公斤臭氧所需的氧气为 10 公斤，其中浪费的氧气为 9 公斤。设氧气的价格为 1.2 元/公斤（这个价格与当前市场价格背离较大，但可视作价格回归后的平均价格），制取 1 公斤臭氧所需氧气费用为 1.2 元/公斤×10 公斤＝12 元（其中浪费的氧气费用为 10.8 元）；

以每小时 20 公斤臭氧产量的臭氧机为例，该机配置的氧气回收装置的总功率为 47kw，平均 1 公斤臭氧所需的电功耗约为 2.5kWh，电价以 0.8 元/kWh 计，则电费为 2.5kWh×0.8 元/kWh ＝2 元。浪费的氧气按 80%回收率计算，可以回收 7.2 公斤（9 公斤×80%＝7.2 公斤）。10 公斤－7.2 公斤＝2.8 公斤，也就是说将回收的氧气重新投入使用，每一个周期我们只需要补充 2.8 公斤氧气就又可以制造 1 公斤臭氧。这样，制取 1 公斤臭氧所需的氧气费用和电费

为 1.2 元/公斤×2.8 公斤（氧气）＋2 元（电费）＝5.36 元。两相比较，节约的费用为 12 元－5.36 元＝6.64 元。此为生产 1 公斤臭氧回收的氧气的价值（换一种计算方法，7.2 公斤×1.2 元/公斤－2 元电费＝6.64 元）。

若采用 PSA、VPSA 技术制氧，氧气回收装置可根据实际工艺进行调整，将显著降低其电机配置及电耗，也具有明显的经济效益。

单位吸附剂对臭氧的吸附量受到多种因素的影响，如环境温度、臭氧发生器所产生的臭氧浓度、分离过程中所使用的压力大小等等，以下是不同臭氧浓度、不同环境温度条件下，吸附质对臭氧吸附量的变化曲线:



	14℃	23℃	32℃	41℃
50mg/L	1189	902	782	611
78mg/L	1864	1452	1099	918
105mg/L	2369	1908	1432	1028

上表横列表示在相同臭氧浓度、不同环境温度条件下臭氧的吸附量；纵列表示在相同环境温度、不同臭氧浓度条件下的臭氧吸附量。可以看出，在相同臭氧浓度条件下，环境温度越低，臭氧吸附量越大，环境温度越高，臭氧吸附量越小。在相同的环境温度条件下，臭氧浓度越高，臭氧吸附量越大，臭氧浓度越高低，臭氧吸附量越小。

温度越高，臭氧分子热运动越剧烈，吸附质对臭氧分子的吸附能力越低，所以臭氧的吸附量越小，反之则吸附量越大，这也是符合布朗运动的理论的。

在相同温度条件下，虽然臭氧分子热运动的能力是一样的，但是臭氧浓度越高，在相同体积的混合气体中，臭氧分子进入吸附剂微孔的量也就越多，所以臭氧吸附量也就越大。

因此，控制系统需要根据环境温度的变化和臭氧浓度的变化及时做出调整，才能取得好

的效果。

压力大小对臭氧吸附量的影响很大，二者成正相关关系，甚至可以达到 2 至 3 倍。但是高压条件下对设备的要求也相应提高。

二、浓缩臭氧，提高臭氧浓度

氧气回收装置还可根据需要，对臭氧进行浓缩，制取高浓度的臭氧，可满足许多方面对高浓度臭氧的需求。浓缩的臭氧浓度可在一定范围内调整，最高在 250mg/L 左右（实验可以做到 300mg/L 以上）。以我公司 2018 年 10 月与中科院过程工程研究所对石家庄市某制药厂废水处理的中试结果来看，高浓度臭氧比较低浓度臭氧，对该厂废水处理效果有比较明显的优势。该公司主要产品为链霉素、新型抗生素类产品、免疫抑制类产品，处理对象是该类产品的生产废水。

以下是不同臭氧浓度、不同臭氧投加量条件下对 COD 的去除率：

不同臭氧浓度、不同臭氧投加量条件下对 COD 的去除率

组别	编号	臭氧浓度（mg/L）	臭氧投加气流量（L/h）	水力停留时间（min）	臭氧投加量（g）	COD 去除率（%）	COD 平均去除率（%）
第一组	1	120	540	30	32.4	20.87	26.84
	2	120	540	30	32.4	26.35	
	3	120	540	30	32.4	33.3	
第二组	1	120	1080	30	64.8	37.82	28.46
	2	120	1080	30	64.8	25.00	
	3	120	1080	30	64.8	22.58	
第三组	1	210	392	30	41.16	46.72	31.19
	2	210	392	30	41.16	25.70	
	3	210	392	30	41.16	19.30	
	4	210	392	30	41.16	33.05	
第四组	1	210	392	60	82.32	45.62	41.68
	2	210	392	60	82.32	45.45	
	3	210	392	60	82.32	33.96	

从上表可以看出：

1、在臭氧浓度较低（120mg/L）的条件下，对 COD 的去除率较低，第一组为 26.84%；第二组虽然增大了一倍的臭氧投加量，COD 的平均去除率为 28.46%，提高的效果不明显；

2、在臭氧浓度较高（210mg/L）的条件下，对 COD 的去除率有了较大幅度的提高，特别是第四组，增大了臭氧投加量，水力停留时间增加为 60 min 时，COD 的平均去除率达到了 41.68%，比第一组提高了 14.84%，提高幅度达到 55.29%。

试验表明，在高浓度的条件下，水力停留时间 60 min，连续运行 5 个小时，出水的 COD 含量都在 100mg/L 以下，处理效果明显。

脱色效果也明显，如下图所示：



水力停留时间 60 分钟，水样色度变化（注：从左至右为进水、砂滤、出水）

为什么臭氧在较低浓度（120mg/L）条件下，在相同时间内加大了一倍的臭氧投加量，COD 的去除率变化不大（见第一、二两组比较），而在较高浓度（210mg/L）条件下，在相同时间内减少了 36.5%的臭氧投加量（见第二、三两组比较），COD 的去除率反而有所提高呢？其机理有待进一步研究。

工业废水成份非常复杂，对具体的每一种废水高浓度的臭氧是否有效，有多大效果，需具体分析。由于过去没有高浓度的臭氧源，因此没有这方面的经验可资借鉴，臭氧浓缩技术的产生，有助于探索臭氧应用的新的领域。

从试验结果来看，高浓度臭氧对氨氮去除基本没有作用，因此，必须结合其他工艺构成多级、组合技术，取长补短，才能取得好的综合效果。

高浓度臭氧的应用领域很广泛，比如炭黑、香料行业，可以制取更高品质的产品；在清洗行业可以制取高浓度的臭氧水；等等。

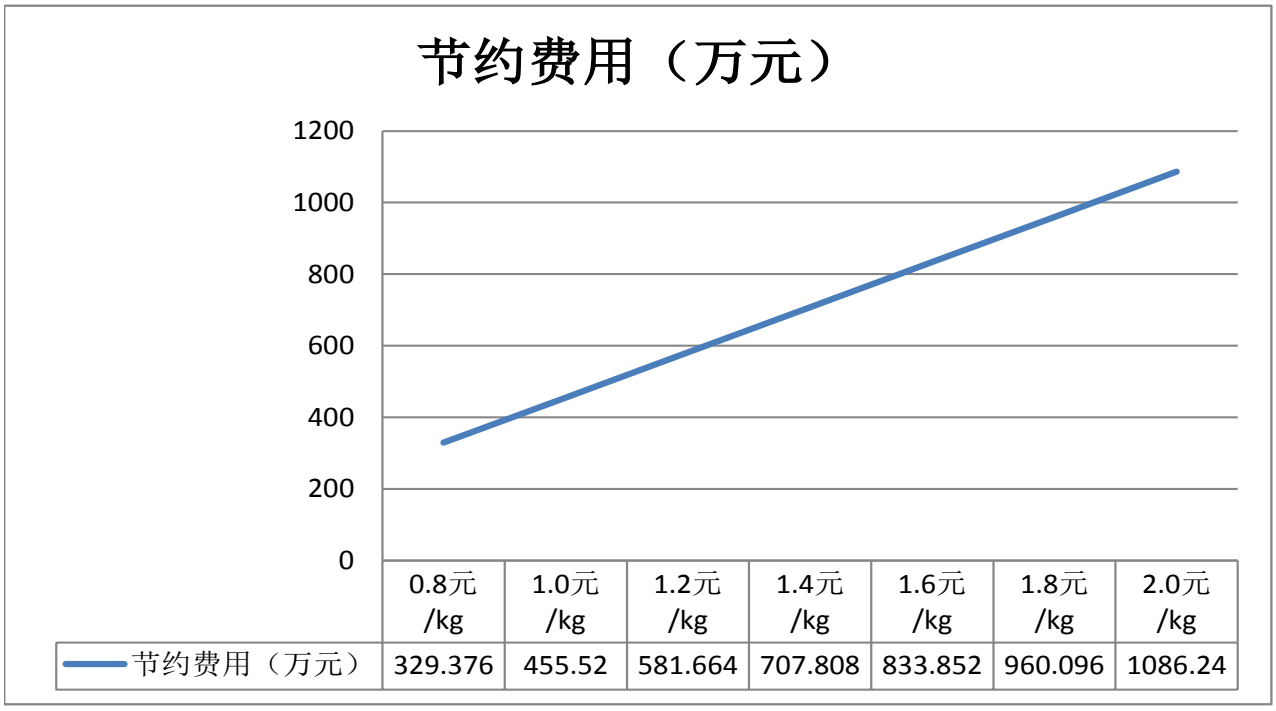
制取高浓度的臭氧，同时提高了氧气的利用率，具有一举两得的效果。

氧气回收设备具有十分显著的经济效益，工业废气处理和废水的处理对臭氧的用量很大，按照最高 10%的转化率计算，下表所示是所列各类型号的臭氧发生器 1 小时所需要的氧气量和浪费的氧气量及回收氧气量：

型号	臭氧产量 (Kg/h)	所需氧气量 (Kg/h)	浪费的氧气量 (Kg/h)	氧气回收量 (Kg/h)
CF-G-2-50Kg	50	500	450	360
CF-G-2-60Kg	60	600	540	432
CF-G-2-80Kg	80	800	720	576
CF-G-2-100Kg	100	1000	900	720
CF-G-2-120Kg	120	1200	1080	864
CF-G-2-150Kg	150	1500	1350	1080

注：所需氧气量=臭氧产量÷10%（臭氧浓度 wt%）；浪费的氧气量=所需氧气量-臭氧产量；氧气回收量=浪费氧气量×80%。

全年节约费用＝1 小时的氧气回收量×全年开机时间×氧气价格－电费



上表为 100 公斤/小时的臭氧发生器，全年 8760 小时运行时，不同氧气价格条件下所节约的费用，具有十分显著的经济效益，同时，高浓度的臭氧还能满足一些领域的钢性需求。加强这项技术的推广应用，对臭氧产业的发展具有重要的意义。