

TQ123.2/1
14654

臭氧技术及应用手册

〔美〕 R·G·赖斯
A·涅泽尔 合编

朱庆爽 朱光 译
施祖麟 校

3

臭氧技术及应用手册

[美] R.G.赖斯 合编
A.涅泽尔

朱庆爽 朱 光 译
施祖麟 校

中国建筑工业出版社

本书系统阐述了臭氧发生、传质接触、建筑材料、分析方法及仪器、工程实践和有机氧化机理等方面的理论及实际应用。内容丰富，是迄今为止反映臭氧技术发展 与成就的第一部 权威性著作。

本书可作为给水处理、污水处理、给水排水工程、化学化工、环境保护、环境工程、环境监测、卫生防疫等方面的设计、研究人员，管理人员，大专院校有关专业师生，有关仪器仪表、设备的经营人员等的一部实用工具书。

HANDBOOK OF OZONE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS

Rip G. Rice and Aharon Netzer, Editors
ANN ARBOR SCIENCE 1982

• • •
臭氧技术及应用手册

朱庆爽 朱 光 译

施祖麟 校

•
中国建筑工程出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

新华书店经销

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

•
开本: 850×1168毫米 1/32 印张, 9¹/₄。 字数: 246 千字

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数: 1—1,780册 定价: 8.00元

ISBN7—112—01272—4/TU·927

(6316)

译 者 的 话

本书译自美国1982年出版的《Handbook of Ozone Technology and Applications》一书。该书由国际臭氧协会(IOA)创始人之一, 美国臭氧化学家赖斯(Rice) 博士主编, 由国际上从事臭氧科学技术研究与应用的各方面专家、学者和工程师, 在各自多年研究成果、实践经验和广泛文献评论基础上撰写而成。

全书系统阐述了臭氧发生、传质接触、建筑材料、分析方法、仪器、工程实践和有机氧化机理等方面的理论和实践。内容丰富, 集中反映了臭氧技术当今世界发展与成就的整体水平, 是迄今这方面的第一部权威性著作。

臭氧技术开发与应用, 在我国有近20年的历史, 取得的一批成果已在环境保护、市政、卫生、化工、冶金、轻工、国防等部门和厂矿生产中应用, 效果良好, 显示出臭氧技术的潜力与发展前景。本书可为从事这方面工作的研究、设计、管理人员和大专院校有关专业师生提供一部完整、系统、实用的工具书。

翻译本书时除对发现的错误做了更正外, 均保持了原文的完整性和系统性。

本书涉及多种学科, 知识面较广, 限于译者水平, 错误或不妥之处恳请读者批评指正。

前 言

近30年间,有关臭氧技术及其应用的专著,在美国只出版了两部。美国化学学会出版的“臭氧化学与技术”(化学进展丛书—21)(Ozone Chemistry and Technology, Advances in Chemistry Series, No. 21, American Chemical Society, Washington, DC, 1959)。1972年, F.L.伊万斯第三将1970年底美国化学学会在华盛顿市举行的一次会议上发表的论文编成“水和废水臭氧处理”论文集(Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1972),该书论述了当时臭氧技术中最受关注的内容。

自这两部著作问世以来,在臭氧技术及其应用方面已经历了若干重要的阶段,即

1. 欧洲所开发的臭氧在处理饮用水和游泳池水方面的众多用途,正推广到世界其它大陆。

2. 城市污水臭氧消毒正在美国的19座污水处理厂内全面地实地应用。

3. 为了水再利用的目的,各种工业废水的臭氧处理正在大量地实地应用,如金属表面处理废水,照相洗印废水。

4. 空调冷却塔水的臭氧处理,在美国已达到了实用规模。

5. 现时已有新型臭氧发生器可供使用,能在电耗大幅度降低的情况下产生臭氧。

6. 臭氧与紫外照射、超声或过氧化氢联用的催化臭氧氧化处理,使某些单用臭氧处理时氧化速率慢的反应明显地加快。

7. 为把污水再利用于饮用水,在南非正对城市废水臭氧处理后再用粒状活性炭吸附处理进行大规模中型实验研究。在美国则

正在为之用于城市及工业混合废水处理进行同样研究。

8. 臭氧的医疗应用正在越来越常规地为许多国家的医务工作者实地应用。

近年来的上述这些活动，虽然加速了臭氧技术及其应用的进展，但至今这一领域内各主要方面的内容尚未汇编成权威的论著。本书编者试图填补这一空白，邀集了最能胜任的专家来论述臭氧技术的基本原理，评述决定其成功应用的各项参数。

本卷论述臭氧技术的历史，发生方法，传质原理和臭氧同水接触的装置，臭氧对建筑材料的损害，水溶液系统中臭氧的检测和控制，臭氧处理装置的工程问题和臭氧同水溶液中有有机物反应的机理等。

编者希望本书将有助于所有致力于有关臭氧技术及其应用各个方面的读者。

R. G. 赖 斯

A. 涅泽尔

Rip G. Rice (赖斯) 系雅各布斯 (Jacobs) 工程集团先进装置部环境设备主任，同时经管华盛顿分公司。赖斯博士 1973 年和他人共同发起创建了国际臭氧学会 (International Ozone Institute)，其现名为国际臭氧协会 (International Ozone Association)，并任 1982~1983 年度执行委员会主席。他曾单独或与人合作撰写了至少 25 篇有关臭氧技术各方面的论文，是水和废水臭氧处理技术应用方面的顾问和特邀讲师。赖斯博士还主编或与人合编了八种臭氧技术领域的会议录或专论，并是《工业给水与废水臭氧处理》一书的编者之一。

赖斯博士从阿灵顿得克萨斯大学获得科学协士学位，乔治华盛顿大学获得学士学位 (化学)，马里兰大学获得哲学博士学位 (有机化学)。他在化学研究，政府各部门的工程和环境科学管理，以及一些私人工业公司等不同领域内，有着 33 年的工作经验。

Aharon Netzer (涅泽尔) 系达拉斯得克萨斯大学的给水及废水工程教授，早先同时在加拿大内陆水系中心和麦克马斯特 (McMaster) 大学工作。涅泽尔博士在希伯莱 (Hebrew) 大学获得科学学士，科学硕士及哲学博士学位。他的主要研究兴趣是给水及废水工程，水和废水的深度处理，工业废水处理和有毒物处理。涅泽尔博士在这些方面发表了60多篇论著。他是国际臭氧协会执行委员会现任委员，并且是一些学术组织的成员。涅泽尔博士组织过几次有关臭氧技术及其应用的国际或国内会议，并担任这些会议的总主席。

目 录

译者的话

前 言

第一章 历史背景、特性及应用..... 1

第一篇 臭 氧 发 生

第二章 无声放电法.....29

第三章 紫外线辐射法.....58

第四章 电解法研究的现状.....65

第二篇 接 触

第五章 臭氧向水中的传质.....79

第六章 臭氧与水的接触和接触器尾气处理..... 110

第三篇 建 筑 材 料

第七章 关于材料在含臭氧环境中腐蚀和变质的最新试验研究..... 172

第四篇 分 析

第八章 水溶液中臭氧的分析..... 195

第九章 臭氧与氯之间的相互干扰..... 211

第十章 臭氧处理装置控制用分析仪器..... 218

第五篇 工 程 问 题

第十一章 臭氧处理系统的工程设计问题..... 232

第六篇 水中有机物氧化的机理

第十二章 水臭氧化引起的有机物氧化作用的机理速

率和选择性..... 254

第一章 历史背景、特性及应用

A·黑 尔

(俄克拉荷马州立大学化工学院)

R·赖 斯

(雅各布斯工程集团公司)

今天,大多数公众都知道“臭氧”一词,这主要是因为近来发表了有关大气臭氧层因受氯氟烃或其它污染物的破坏,对环境造成威胁的新闻公报。发现臭氧是光化学烟雾的一种组分,并通过易受烟雾侵袭地区的“臭氧警报”的临时通告,又为公众熟悉“臭氧”提供了更多的机会。臭氧可以人工合成供有益应用这一事实,很少有人知道。不过,从确认臭氧是一种新化学氧化物质,到研制出大批生产这种化合物质的设备的时间并不太长。

本章的目的是从臭氧发现到它的早期应用,特别是在水和废水处理方面,追溯臭氧技术的开发过程。对某一特定目标来说,影响臭氧发生和应用的每一主要因素及其主要应用,将在以后各章详细讨论。

第一节 臭氧的特性和分子构造

臭氧是一种具有刺激性特殊气味的不稳定气体。它可在地球的同温层内光化学合成,但在地平面上仅以低浓度存在。在正常温度下,臭氧为~蓝色气体,不过在其通常的浓度下,蓝色并不明显,除非是相当厚的气体。臭氧的某些主要物理性质列于表1-1。

纯臭氧的性质

表 1-1

融 点(°C)			-192.5±0.4		
沸 点(°C)			-111.9±0.3		
临界温度(°C)			-12.1		
临界压力(atm)			54.6		
临界体积(cm ³ /mol)			111		

温 度 (°C)	液体密度 (g/cm ³)	液体蒸汽压力① (T)	温 度 (°C)	液体密度 (g/cm ³)	液体蒸汽压力① (T)
-183	1.574	0.11	-140	1.442	74.2
-180	1.566	0.21	-130	1.410	190
-170	1.535	1.41	-120	1.378	427
-160	1.504	6.73	-110	1.347	865
-150	1.473	24.8	-100	1.316	1605

① 1T相当于1mmHg = 133.322Pa——译注。

固态臭氧密度(77.4°K下)(g/cm ³)	1.728
液态臭氧粘滞度(Pa·S)	
在77.6°K时	0.00417
在90.2°K时	0.00156
表面张力(dyn·cm = 10 ⁻⁷ N·m)	
在77.2°K时	43.8
在90.2°K时	38.4
等张比容 ^a (在90.2°K时)	75.7
介电常数(液态)(90.2°K时)	4.79
偶极距(Debye德拜)	0.55
磁化率(cm-g-s单位)	
气 体	0.002 × 10 ⁻⁶
液 体	0.150
液态热容, 90~150°K(卡值)	0.425 + 0.0014(T - 90)
汽 化 热(kJ/mol)	
在 -111.9°C时	14277
在 -183°C时	15282

a $M\gamma^{1/3}/(D-d)$, 式中: M = 分子量; γ = 表面张力; D = 液体密度; d = 蒸汽密度。

续表

	生 成 热 (kJ/mol)	生 成 自 由 能 (kJ/mol)
气 体(298.15°K)	142.98	162.82
液 体(90.15°K)	125.60	
理想气体(0°K)	145.45	

在 -112°C 温度下, 臭氧凝结成容易爆炸的蓝黑色液体。浓缩后的臭氧/氧混合气体(臭氧浓度约在20%以上), 无论处于液态或气态都很容易爆炸。此种爆炸可由少量催化剂、有机物质、冲击、电火花或骤然改变温度或压力而引发。不过, 在臭氧大量生产的条件下, 获得氧气中10%以上的臭氧浓度并不容易, 而且, 在臭氧用于饮水处理的较长历史过程中, 还没有报道过臭氧爆炸的事例。

臭氧气略溶于水, 标准压力和温度下(STP), 其溶解度比氧大13倍(参见下文)。在含有杂质的水溶液中, 臭氧迅速分解回复到形成它的氧气, 但在纯水或气态下分解较慢。臭氧在水中的分解速率, 大大地受水的纯度和进行分解试验用的玻璃器皿的洁净度的影响。例如, 图1-1表明, 臭氧在蒸馏水或自来水(未指明水源)中的半衰期, 大约是20分钟(20°C)。然而, 在二次蒸馏水中, 经过85分钟后臭氧只分解10%。在较低温度下, 测得它有更长的半衰期。

分子构造:

在大量研究人员研究的基础上, 贝雷(Bailey)描绘了臭氧分子的构造, 图1-2中的构造1代表共振杂化分子的四种典型形式; 构造2绘出臭氧分子的一种简化的分子轨道图形。

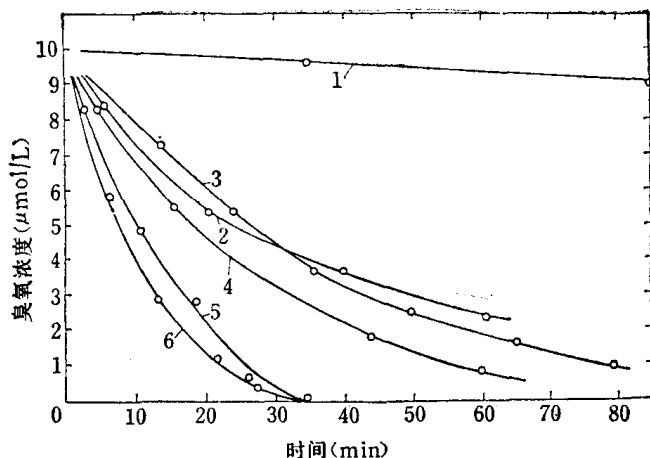


图 1-1 不同类型水中臭氧的分解 (20°C)

1—二次蒸馏水；2—蒸馏水；3—自来水；4—低硬度地下水；5—过滤后的苏黎世湖水；6—过滤后的博登赛湖(Bodensee)水

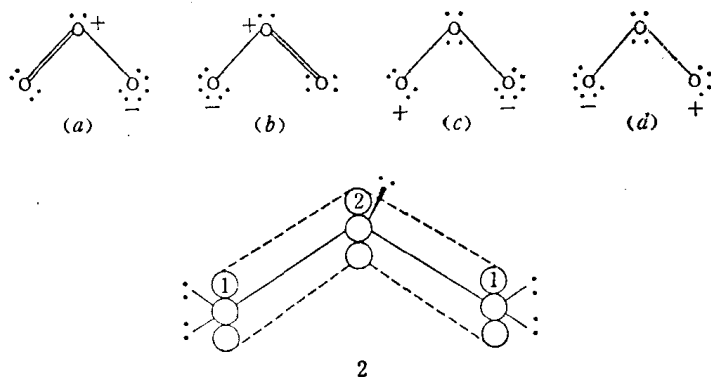


图 1-2 臭氧分子

第二节 早期历史

臭氧的独特气味同最早记载的观察结果有关并启发了臭氧的发现者据此为其命名。荷马 (Homer) 注意了伴随雷电产生的这种气味，并把他的印象写进他的长诗“伊里亚德和奥德赛”

(*Iliad and Odyssey*)里。因此，在圣经第十二章奥德赛第417节，丘比特(Jupiter)用雷击船“完全充满了硫磺臭味”。1785年，冯·马鲁姆(Van Marum)，一位德国物理学家，用他的大功率电机进行试验时发现，当空气流过一串火花时，就产生一种特殊气味。克鲁伊克仙克(Cruikshank)1801年观察到水电解过程中在阳极形成同样气味的气体。

舒贝因(Schönbein)于1840年向慕尼黑科学院提出的一项备忘录中宣告了臭氧的发现。他曾觉察到在电解和火花放电试验过程中有一种独特气味。他还指出，在闪电后可闻到同样气味。舒贝因断定这种气味是由一种新物质产生的，他把它命名为“Ozone”(臭氧)，取自希腊字“Ozein”一词，意为“难闻”。

开始，舒贝因认为这种有味物质可能是属于氯溴同类的一种新负电性元素。在此之前，冯·马鲁姆已观察到电离后的空气具有同水银起化学反应的能力。舒贝因发现了臭氧可同碘化钾水溶液起反应，析出游离碘。他还观察到臭氧通过热的玻璃管可被分解。舒贝因在巴赛尔(Basle)进行试验，记录了用湿空气通过磷棒可形成臭氧。他进一步称，通过把加热了的玻璃棒插入空气和乙醚挥发气混合气体中产生了臭氧。他还利用浸透碘化钾制成的臭氧试纸，得出了臭氧可在大气中自然产生的结论。

1845年，德·拉·里韦(de la Rive)和马里尼亚斯(Marignac)，通过用纯氧同电火花作用获得了臭氧。1848年亨特(Hunt)根据当时所了解的臭氧性质得出他的判断，预言臭氧为三原子氧。1860年，安德鲁(Andrew)和泰特(Tait)报告称，氧气在转化成臭氧过程中体积减少。然而，当臭氧由于热或其它作用变回到氧时恢复其原有体积。这些研究人员还发现，小量汞或金属银具有分解臭氧的能力。

1866年，索雷特(Soret)利用通过电解得到的氧和臭氧混合气体进行试验，证明当这种混合气体同松节油或肉桂油接触时，体积减少，如果臭氧因热转化为原生态氧时，同样混合气的

体积会膨胀两倍。因此，索雷特断定臭氧的密度是氧气密度的1.5倍。为验证此结论，索雷特又测定了臭氧向空气中扩散的速率，并将其与用同一方法测得的二氧化碳^①扩散速率相比。根据这两种气体的扩散速率和格雷姆（Graham）定理，他估算出臭氧与二氧化碳的密度比，发现它存在着与 $O_3:CO_2 = 48:44$ 完全一致的关系。

1857年，由于采用了冯·西门斯（von Siemens）研制的臭氧发生管，臭氧技术有了很大进步。这种类型的臭氧发生器，不久就成为当前大量应用的放电发生器的原型。西门斯型第一台臭氧发生器基本上由两根玻璃管构成，外管外壁和内管内壁均用锡箔覆盖。空气原料气流从环状空间通过。内管和外管的金属表面联接到电感线圈或电机的接线柱。用这种装置，干燥氧气的3~8%可转化为臭氧。布罗迪（Brodie）和伯塞乐（Bertholet）采用此种设备的改型，他们都用电解液取代金属电极。这一改变可以在臭氧发生过程中起到一定的冷却作用。

1868年，霍尔曼（Hollman）研究了臭氧的热化学特性。他把不同气体和挥发气体（ H_2 ， C_2H_2 等等）在纯氧气体中燃烧时所释放的热，与同一气体在臭氧化氧气中燃烧时所产生的热量相比较。他发现，在有臭氧存在时释放的热量总是较大。知道 O_3/O_2 混合气浓度（1~2%重量）以及臭氧存在时放出的热增量，便能计算出每克臭氧变成原生态氧所放出的热量。他求出的值是每分解一克臭氧产热355.5cal，它相当于17064卡（17.064kcal）/克分子。这大约是目前采纳值的一半。此后，在1876年伯塞乐测定得出的值是29.6kcal。1908年扬（Jahn）求出的值是34.0kcal。发现臭氧是一种吸热化合物，使人们试图根据热工艺来设计臭氧发生器，但这些设想由于臭氧在高温下的快速分解而告失败。

气态臭氧的自然分解在室温下经数小时后发生。然而，当臭

① 原文为一氧化碳。——译注。

氧溶于水中时将以较快速率发生同样的分解，分解时间一般以分钟计。不过，水质对量测臭氧在水中的稳定性很重要。因此，图1-1给出臭氧在二次蒸馏水，蒸馏水，自来水，低硬度地下水和两种过滤后的湖水中的分解率（均是在水温20°C下测定的）。虽然臭氧在蒸馏水中的半衰期看来大约是25分钟（一种各类臭氧文献中可屡次碰到的说法），但必须指出，在二次蒸馏水中，即使在20°C下，经过80分钟也只有10%的臭氧分解。若水温接近0°C，臭氧变得甚至更稳定。

由于臭氧在水溶液中分解率的差异，有关臭氧在水中溶解度的报导也各有不同。早期臭氧在水中溶解度值往往以本生（Bunsen）系数来表示（一升水中气体的升数）。1873年，舍内（Schöne）得到的溶解度值为0.366LO₃/L水（18°C）。1874年，卡里乌斯（Carius）得到的值是0.834LO₃/L水（1°C）。1894年，梅尔弗特（Mailfert）求出以下值：

温度（°C）	溶解度（L气/L水）
0	0.64
11.8	0.5
15	0.456
19	0.381
27	0.27
40	0.112
55	0.031
60	0

以上这些溶解度值大约相当于氧的溶解度值的10~15倍。

威诺萨（Venosa）和奥帕特金（Opatken）指出：决定臭氧（或任何气体）在某液体中溶解度的基本关系式是亨利定律。简言之，亨利定律表明：在一定温度下，任何气体溶解于已知体积液体中的重量，将与该气体作用在液体上的分压成正比。以公式表示：

$$Y = H X$$

式中 Y —— 气体在液体上的分压 (mmHg) ;
 X —— 气体在液体中同该气体在液体上相平衡的浓度 (气体摩尔数/气体 + 液体总摩尔数) ;
 H —— 亨利常数, 依温度而变 (mmHg/mol 分数) 。

上式中各项可转换为浓度单位, 如:

Y —— 同气体溶解在液体中的浓度相平衡的气体在液体上的浓度 (mg/L) ;
 X —— 同气体在液体上的浓度相平衡的气体在液体中的浓度 (mg/L) ;
 H —— $[\text{mg 气体/L 气体}]/[\text{mg 气体/L 液体}]$ 。

因此, 亨利定律简单地表示气体在液体上的浓度, 与相应溶解于该液体的某已知浓度的气体之间, 必然存在的关系。

在把亨利定律常数 (取自国际判定表) 换算成浓度单位之后, 威诺萨和奥帕特金比较了温度为 0, 10, 20, 和 30°C 时氧和臭氧 (在空气中以 1% 发生的) 在水中的溶解度 (表 1-2)。他们还指出亨利常数的大小只是温度的函数, 与浓度无关。表 1-2 中的 H 值对氧来说是相同的, 不管气态氧的浓度是 21% (空气) 还是 100%。按表 1-2 所列温度范围的数据, 显然在标准温度和压力下, 臭氧比氧溶解约高 13 倍 (0° 时: 氧的 $H = 20.4$, 臭氧 $H = 1.56$)。

按亨利定律氧和臭氧在水中的溶解度

表 1-2

温 度 (°C)	H ([mg 气体/L 空气] / [mg 气体/L 水])	Y (mg 气体/L 空气)	X (mg 气体/L 水)
氧气(空气中) 0	20.4	299	14.6
10	25.4	289	11.4
20	29.9	279	9.3
30	34.2	270	7.9
臭氧(1%重量) 0	1.56	12.9	8.3
10	1.86	12.5	6.7
20	2.59	12.1	4.7
30	3.80	11.7	3.1