

# 臭氧制造及其应用译文集

(第三辑)

3.2  
上海科学技术情报研究所

臭氧制造及其应用译文集

(第三辑)

\*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

\*

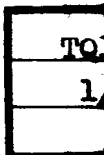
开本: 787×1092 1/16 印张: 4.5 字数: 110,000

1976年11月第1版 1976年11月第1次印刷

印数: 1—2,600

代号: 151634·315 定价: 0.60元

(限国内发行)



# 前 言

臭氧具有强的氧化能力,脱色、脱臭、消毒效果显著,无不愉快气味和遗污染问题,原料来源丰富,控制灵活,管理方便等独特优点。从臭氧发生器投产以来,其设备和运转费用日益趋于降低,加上控制环境污染的需要,故近年来臭氧的制备及其应用发展较快,特别作为工业废水的三级处理很受重视。

遵循毛主席:“一切从人民的利益出发”以及“洋为中用”的教导,我们为配合当前一场战三废,除公害的群众运动,在1975年我所编译出版的“臭氧制备及其应用”文摘索引的基础上,在上海轻工业设计院,上海化工学院,上海香料二厂等单位的配合下,选译了十余篇文章,分三辑出版。主要内容包括:臭氧发生器的制造和设计,臭氧的制备和应用,操作条件、投加方法,除湿技术以及诸电量的测定等方面,以供从事臭氧制造和应用的广大工农兵及科技人员参考,借鉴。

本辑主要内容是美国某研究实验室的一篇报告,原文是打字油印的,有些地方模糊不清,再加上我们的专业和外文水平有限,译文中的缺点错误一定不少,望广大读者批评指正。

上海科学技术情报研究所

FB81/22

# 目 录

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 一、臭氧发生器(西德专利) .....      | 1  |
| 二、改进的臭氧发生器元件(法国专利) ..... | 3  |
| 三、臭氧发生器(美国专利) .....      | 5  |
| 四、臭氧发生器的设计和应用 .....      | 11 |

# 臭 氧 发 生 器

本专利介绍一个用管状空心体制造电极的臭氧发生器,在它的对轴方向装有相对的电极,用封闭循环液体冷却剂直接在电极的内壁循环。

人所共知,臭氧是经过吸热过程  $O + O_2 = O_3 - 34.5$  大卡,产生1克分子臭氧等于48克臭氧和约0.0396 瓩/时的电能。因此,理论上1 瓩/时电能产生约1,210克的臭氧,但是一个用无声放电方式的臭氧发生器用1 瓩/时电能只产生约150克臭氧,因而发生臭氧只占所耗去电能的12.5%,而约87.5%成为热量损失。

含臭氧的气体温度上升会加快臭氧的分解,尤以高浓度臭氧气体为甚。因此发生臭氧时放出的热量必须通过冷却排去。如果采用1,000到10,000赫芝高频交流电,能提高每个放电空间臭氧发生器的产量。比如,一个臭氧发生器用50赫芝产生臭氧1克/时,而通过适当的冷却,用10,000赫芝能产生臭氧43克/时,则每单位放电空间须排出的热量增加43倍。当臭氧发生器需要发生高浓度臭氧气体时,特别需要迅速地将此热量排出,因为这时,放电空间的气体流速比较小,而使臭氧的分解大量地加速。

使用高频电流达到有效地发生高浓度臭氧,需要一个高效能的热量排出。

一个熟知的臭氧发生器的地极用盐水冷却,盐水从由优质钢制成的地极将放电空间产生的热量引到由盐水环绕而循环的蛇管作为冷却剂的蒸发器,与此蒸发蛇管平行设有另一根用油灌注的蛇管,用泵使油经过有高压电的内层电极,将此电极所含有的热量带走,经过上面提到的第二根蛇管,油冷却后重新回到内层电极。

由于此油有高度绝缘性能及通过有稳定油量的贮槽,同样有高度绝缘性能的橡皮管从有高压电的内层电极引入和引出,避免了地电,用这种冷却原理操作的设备已经应用在生产中。

这类型的设备装有用两个玻璃圆筒熔接成双层的臭氧管,这种臭氧管在里圆筒或外圆筒破裂时,盐水有可能浸入放电空间。

为了避免这个缺点,另一种臭氧发生器只用一个玻璃圆筒或者用其它电介质材料制成的圆筒,比如含钛酸盐的陶器作为电介质,有高压电的内层电极用金属圆筒,这金属圆筒用油冷却,由于油的热容比较小,可用一个泵加压到比较高的压力运转。当油的温度低时,它的粘度增加,因而使油的运转也增加。

本发明的基本原理是用高效冷却电极的方法而同样达到高度浓缩的臭氧。此外,适应本发明臭氧发生器的冷却装置,应当设有能排出大量热量并可能使用比较高压电源的装置。比如直到10,000赫芝而不致使臭氧的浓缩降低。

本发明另一个意图是用一种直接作用的冷却剂,如二氟二氯甲烷或一氟三氯甲烷代替臭氧发生器内盐水与油的冷却。

二氟二氯甲烷与一氟三氯甲烷作为冷却剂最适宜,它们有很高的介电强度和电阻系数。也需要有同样稳定的绝缘性能好的软管或玻璃管将冷却剂从高压电的内层电极引入与引出。因此本发明的臭氧发生器的两个电极的冷却是用同一种的冷却剂,如二氟二氯甲烷或

一氟三氯甲烷。此冷却剂通往与各厂所关联的电极循环，两个循环共同用一个泵带动而强制运转，并用有一定极限温度控制的膨胀阀调节流量。

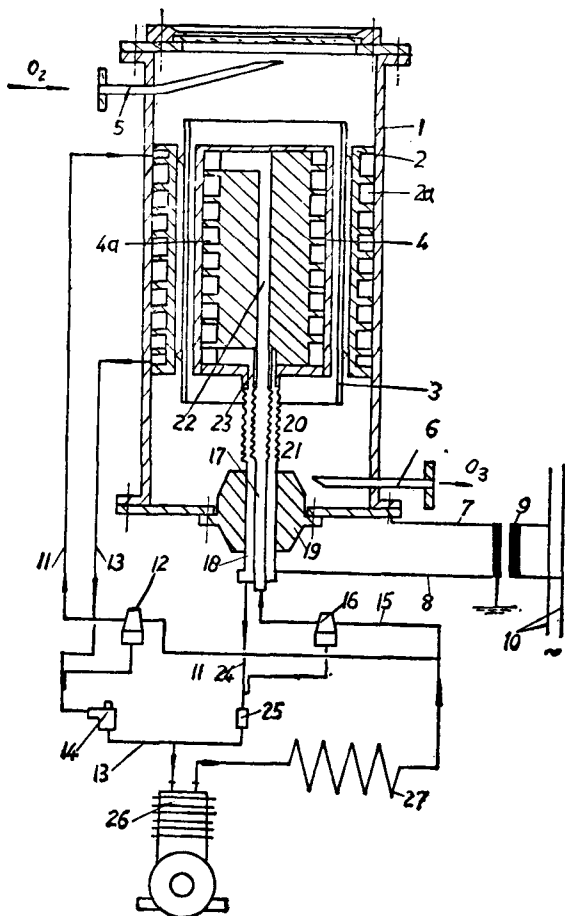
到目前，电极的壁用一个附属的循环冷却，比如用盐水、油或水，冷却剂与电极壁直接接触产生一个高度的冷却效果，因而能快速地带走大量的热量。

本发明的另一特点是两个电极壁的冷却循环用螺旋型的蛇管蒸发装置，冷却剂由上面输入，循环在电极的整个外壁，这样使冷却剂与电极有均匀和密切的接触。

有高压电的内层电极的散热比地极散热要求更高，因为它的升温程度更高并且面积较小。本发明的另一个恰当的建议是每一个电极有单独的冷却剂循环和单独的强制输送。为了使每个电极的热量排出能分别地调整，本发明的另一个优点是可调节两个电极各有通过多数并联循环的冷却剂。

大部分制造臭氧的工厂采用的是并联联接臭氧发生器，根据本发明设置的工厂，能将多数发生器的地极及高压极的冷却循环系统并联连接，随后用强制循环方法联合运转。

根据本发明制造的臭氧发生器一例见图。在臭氧发生器容器1内装设地极2，地极2附有蒸发管2a，2a螺旋形地环绕在地极2的外壁，在玻璃或陶器的介电体里面装置内层电极4，4的内壁同样装有蛇形蒸发管4a。



氧气由输入管5送入臭氧发生器容器，发生的臭氧由输出管6输出，两个电极由导体7、8经过变压器9与电源10连接。

装有温度膨胀阀12的输入管11将冷却剂送入地极2。从地极的蒸发蛇管回流的冷却剂经过装有稳压阀14的回流管13。供应内层电极的冷却剂通过输入管15、温度膨胀阀16与中心管17，中心管17与包围它的，为冷却剂回流的外套管18串过绝缘体19。冷却剂经过补偿器20、21由小心管22送入电极内壁的蒸发管4a，从蒸发系统的回流经过圆管23、补偿器21、管18、回流管25，以及防逆阀25。冷却剂循环是通过一个压缩机26和一个冷凝器27供应内外电极的冷却，而通过阀门14、25、温度膨胀阀12与16能使高压电极得到充分的冷却。

在安装多组臭氧发生器时，可将内电极与外电极各用单独的压缩机和单独的循环系统，这虽与上面介绍的稍有不同，但是比较有利。

译自西德专利 1288573

# 改进的臭氧发生器元件

本发明叙述的一种臭氧发生器,包括一些圆柱形放电元件,每个元件由金属外壳以及置于其内的玻管组成,玻管的内表面至少有部分镀有金属。

镀金属层和金属外壳都各自同一只变压器的高压绕组的一端连接而构成电容器板,在一定的电压下电容器板之间产生放电现象,而使流通在电容器板之间的空气中的一部分氧气变为臭氧。在这种型式的臭氧发生器中,臭氧的生产量是随着可在电容器板之间施行的最大电压而定的;然而电压却不能随意增加,因为在力线集中之外会产生火花放电有害作用,这样就把臭氧发生器的工作特性限制到低于理论上可行的价值。

本发明的目的是对上述臭氧发生器提供一种改进方法:按照本发明的一种臭氧发生器元件,尤其值得注意的是它在玻管内靠近金属外壳端头的对面具有一只金属偏转环,环的将近圆柱形部分与镀金属层相接触,环的其余部分呈弯曲状,并且其凹处朝向玻管内部,而使金属环与玻管壁的间距逐渐增大。偏转环的弯曲部分最好呈现抛物线状的截面。

由于这只偏转环使导电层延长,就实现了由玻管所构成的固体电介质和导电层的逐渐和连续的分。这样电场就分布得更好,消除了峰值作用并使元件在较高的电压下动作正确。

图1表示一个按照本发明具有偏转环的臭氧发生器元件;图2为偏转环从图1中的放电元件上取下后的形状。

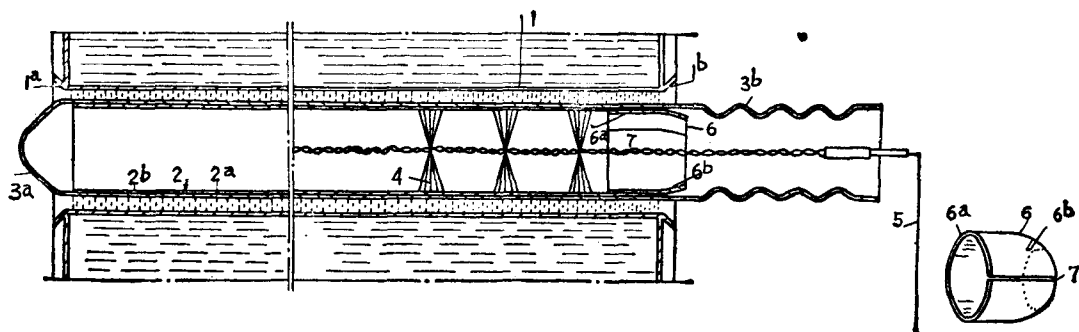


图 1

图 2

在图1中可看到一个有单管臭氧发生器的放电元件。

这样的元件主要包括一根圆柱形金属管1,其内置有一个内电极2,也是圆柱形的,内电极2由一根玻管2<sup>a</sup>在其圆柱形部分覆盖一层导电膜2<sup>b</sup>构成。

金属管1在1<sup>a</sup>和1<sup>b</sup>处开口以形成电场偏转器,玻管2<sup>a</sup>在金属外壳的两端超出。其一端3<sup>a</sup>封闭而呈圆锥形,另一端3<sup>b</sup>开口而呈瓦楞形。

在玻管2中,电刷4在金属膜2<sup>b</sup>同一根与变压器(图中未标出)的高压绕组接线柱连接的导线5之间实现电气连接。金属管1则与上述高压绕组的另一个接线柱相连接。

在玻管2的一端3<sup>a</sup>装有一只偏转环6,包括一个圆柱形部分6<sup>a</sup>和一个弯曲部分6<sup>b</sup>,其

凹处朝向玻管 2 的内部。偏转环的 6<sup>a</sup> 部分与导电膜 2<sup>b</sup> 相接触。偏转环的弯曲部分最好呈现抛物线弧形的纵截面。它在图 2 的 7 处纵长裂开，以便放入玻管 2 后在裂缝 7 的两边之间几乎没有间隙。偏转环最好用先进行退火过的银亮钢制成，以便获得良好的弹性，其厚度不到一毫米。

本发明的装置优点是很多的。由于在玻管 2 的端头有了偏转环，就避免了由金属膜 2<sup>b</sup> 所构成的电极端头的峰值作用，或者更明确地说，增加了在产生峰值作用处的电压。这是由于偏转环的弯曲部分 6<sup>b</sup> 导致在导电材料与电介质之间的分离更为扩大的缘故。

加在电极 1 与电极 2<sup>a</sup> 之间的电压是较重要的，为此就按照一般仪器所用的长度，在金属管 1 的外面加长了玻管的瓦楞形绝缘部分。

当然，本发明并不限于上面所叙述的这个只选来作为例子的实现方法。

译自法国专利 1,530,551

# 臭 氧 发 生 器

本发明叙述了在气态氧、富氧空气或空气的气流中用无声放电生产臭氧的方法和设备，特别适用于生产商用浓度和体积的臭氧。

臭氧是一种强氧化剂，在有水存在的情况下是一种优良的漂白剂。用在许多工业生产和水处理、废水处理上的臭氧量日益增长，但臭氧用途未能迅速发展主要障碍之一是目前臭氧发生器的价格昂贵，体积庞大。例如，据估计，日产一吨臭氧的设备，需要 600~1,200 立方呎(17~34 立方米)的发生体积。体积庞大的臭氧发生器对小型工厂或小型净水厂而言，费用过于昂贵，对于用作流动性设备而言，又过度笨重。

一台普通的臭氧发生器是属于同心管型式的，待处理的氧气或空气在设备内通过两根同心管之间的环形空间，一根同心管用金属制成，另一根通常用玻璃或陶瓷等电介材料制成。有时内外两管均用水冷却，而有时仅有外管用水冷却。在电介质管正对金属管一侧是一层导电的金属复盖层或材料，以造成无声放电穿过环形空间而产生臭氧。另一种臭氧发生器属于所谓板型，它具有一系列彼此间隔的平行电极板，并在空心电极板内用循环水加以冷却。在通常用铝或不锈钢制成的电极板之间安置玻璃电解板。从臭氧发生器出来的气流中的臭氧浓度变化范围甚大，例如可从 1% 以下到 10% 以上(以重量计)，当采用氧气和经过彻底干燥的空气或氧气时得量较高。这些是最常用的臭氧发生器，均以设备庞大和价格昂贵而著称。

本发明的目的是为了提供一种比以前各种臭氧发生器价廉和紧凑的臭氧发生器。

本发明的其它目的和优点，见如下附图及有关详细说明：

图 1 为臭氧发生器透视图；

图 2 为取自图 1 中 2-2 切线的放大剖面图；

图 3 为图 2 中的电介质和电极以及所附导电体的部分透视图；

图 4 为按照本发明另一种构型所构造的电极和电介质单元的剖面图；

图 5 为电介质和电极单元另一种构型的透视图；

图 6 为构成图 5 所示单元复有电极的电介质材料的图解。

如图所示，本发明表现为在一个臭氧发生站 12 内用无声放电在空气、富氧空气或气态氧等气流中产生臭氧的方法和设备 11。发生站 12 的大小，例如体积，与习用的臭氧发生器相比，大为缩小，因为习用的玻璃板电介质已以薄得多的聚合电介材料 15 代替。这种聚合材料最好为薄膜型的，其电介力比玻璃好。由于采用了平板电极 17 和把薄膜电介质 15 绷紧为平的平行平面，故可比原工艺所用大而不透水的管子或铸件提供经济得多的大发生面积。缩小发生站 11 体积的又一重要点是消除了用水冷却电介质 15 和电极 17 所需空间和材料，而采用高速气流本身来冷却电介质 15 和电极 17。用鼓风机 19 使气流循环，高速度通过电极板与电介质之间的空间 18，气流速度比习用的 Otto 或 Welsbach 臭氧发生器高。而且，电介质 15 和电极 17 所具有的表面积：质量比率，大大地超过需承受冷却水压力的习用电介质和电极的表面积：质量比率。

流经发生站 12 的用于冷却的高速气流,另一作用是在气流中发生商用所需浓度的臭氧;但经发现,如把气流适当地再循环通过发生站 12,就能达成符合商用浓度的臭氧。当气流再循环时,通过一台与发生站 12 分开的(最好是在发生站 12 的外面)热交换器 20。这样就可以看出,本发明中热交换作用与发生臭氧的作用是分开的,与习用的臭氧发生器不同。习用臭氧发生器的发生臭氧作用和热交换作用是互相关连的,而且是在发生臭氧的区域内综合进行的。由于热交换器 20 不需要做成可以无声发电的形式,所以可采用习用的设计型式和种类,而且可以达到原臭氧发生器未能实现的热传递效率。

现在详细介绍图示设备,特别是介绍发生站 12。它包括一个密闭的壳体 22,此壳体 22 由垂直侧壁 21 与垂直端壁 23 接合而形成。端壁与侧壁接合,并用顶壁和底壁 25 封合,以防止周围空气进入发生臭氧的空间,并防止臭氧从壳体内部漏出。

电介质 15 适当地固定于壳体 22 的内部,在选择电介质时,要求其电介强度至少比玻璃大数倍以至十倍。而且,选择的电介质材料要具有抵抗臭氧侵蚀变质的能力。优选的电介质 15 是一种聚合材料的薄膜,诸如 Mylar 聚酯或 Kapton 聚亚胺 R/M 薄膜、Celanar 聚酯薄膜、聚四氟乙烯、平衡双轴定向聚丙烯及 Lexan 聚碳酸酯。薄膜的厚度范围约为 0.5~10 密耳(每密耳合千分之一吋),优选厚度为 3~5 密耳,而原臭氧发生器中所用的电介玻璃板或管子的厚度约为 0.100~0.125 吋(2.54~3.18 毫米)。电介质所占体积的减少增加了气流所占空间,从而使发生站单位立方呎的产量提高。据估计,在习用的板式或管式臭氧发生器中,电介质和电极所占体积高达 25%。还有一点不同于习用臭氧发生器的是本发明的发生器中的电极 17 或电介质 15 均不需要厚而密封的壁以容纳和承受冷却水的静压。

优选的电极 17 是在臭氧中不易腐蚀或催化分解的实心铝或不锈钢。图示电极板是平的和矩形的,厚约 0.020~0.030 吋(0.51~0.76 毫米),而在习用的管式臭氧发生器中承受静压所用的电极,壁厚约 0.125 吋(3.18 毫米)。例如,在一台水冷型习用的臭氧发生器中,由接地电极、电介质、其间的间隙和高压电极组成的发生器单元,宽为 0.5 吋(12.7 毫米),而本设备的发生器单元厚为 0.100 吋(2.54 毫米),越过一对电极 17、电介质 15 和其间的间隙 18 的空间为 0.070 吋(1.78 毫米)。在图示设备中,电极板已有足够的厚度来增强单元的刚性;但是,凡不需要这种刚性时,则电极厚度则可大大减小。打算用的电极厚度范围为 1~30 密耳。还有,为了减小单元的体积,可采取减小间隙 18 的宽度,例如可减小至 20 密耳。

因为优选的薄膜型电介质 15 是非刚性的和不能自己支撑的,所以必须把这些薄膜适当地安排和固定于壳体 22 内,使基本上呈平面,并与电极 17 相平行。如果电介质不是与电极相平行,臭氧发生效率即降低。支撑电介质的一种优选方式是将电介质 15 的下端 27 夹在下垫片 29 之间,使电介质在下垫片 29 与一系列上垫片 31 之间保持绷紧。垫片 29 和 31 是一种块状绝缘材料,具有平正、平行的垂直壁面 33。此例中,将垫片 29 和 31 用一种适当的粘合剂沿着壁 33 的一面固着于板式电极 17,壁 33 的另一面则紧靠位于邻近垫片之间的电介质。

垫片 29 和 31 用相对的调整螺钉 35 穿过杆 37 使保持压紧状态。该杆 37 延伸穿过壳体侧壁 21 顶部和底部。调整螺钉 35 的内端紧靠最外方的垫片 29 和 31,螺钉用填料或其它密封方法加以密封,以防止空气或臭氧从螺钉孔进入或漏出壳体 23。

要调节电介质 17 的张力时,可将顶盖 25 取下,并将壳体一端的螺钉 35 略为退松,以减少上垫片 31 在此端的夹住力。然后,用钳子夹住伸出垫片 31 以外的电介质顶端,并向上拉

出,经拉紧后,重新拧紧螺钉 35,以锁固绷紧的薄膜两端,使不能移动。垫片 29 和 31 均做得相当精密,因此,遍及整个长度和宽度的各个间距 18 的深度基本上均匀。

每一个具有附装垫片的电极 17 均是相同的,其形式是均有一端伸出垫片的外面,而与电极连接器 41 和导线管 43 相连。电极 17 的突出端交替地上下延伸,具有向下突出端的电极是接地的,而具有向上突出端的电极则与电源接通。交流电源的电压范围为 5,000~50,000 伏,频率范围为 50~10,000 周/秒。在电极 17 之间所形成的无声放电,就在流经电介质 15 与电极 17 之间的气流中发生臭氧。

据估计,发生臭氧所消耗的电能,约有 90~95% 的电能是在发生站 12 处转变为热量。此热量为数甚大,可采用高速气流穿过电极 17 和电介质 15 的方法从发生站 12 加以除去。此气流从壳体 22 抽出,通过壳体壁 23 上的一个通路而引至与进风管 47 连接的大小头风管 45,再引至鼓风机 19 的进风侧,将气流吹入热交换器 20 的进气端 51。鼓风机 19 由一台电动机 53 传动,使为气流提供所需流率和流速。经发现泵送气流所用动力不用很大,因为在再循环过程的压力降不是太大。经由实例,习用的单程臭氧发生器的气流通过量仅为几分之一立方呎/分/平方呎发生面积,而在本发明中,单位平方呎发生面积的流率通常为 5~8 立方呎/分/平方呎发生面积,而且可能还要高得多,例如 15~25 立方呎/分/平方呎发生面积。任何已定装置中的实际流速和流率显然各异,这取决于所用的含氧混合物、耗电量、有待排除的热量、热交换器 20 中冷却剂的种类和温度,以及所要求的臭氧浓度。

使用薄的非水冷型电极 17 时,电极的暴露面积对电极质量的比率,与旧工艺所采用的厚壁水冷型电极作比较,前者的比率是极大的。这样,从电极至气流的热传递就更好、更快。为求得良好的热传递,还可以采用挡板或其它方式使电极与电介质之间的气流成为湍流,从而气流可刷清在电极(或电介质)表面上形成的界面层或气体膜,以免阻碍热传递而使气流移动。

优选的操作方式是连续运转,这意味着氧气、富氧空气或空气连续地通过进气导管 55 而到进气总管 51,而含有臭氧的气体则以同样的流率从出气管 57 排出。在此例中,虽然出气管 57 可安放在其它位置,但为了要外接热交换器,可将出气管 57 接到排出总管 61。通过导管 55 或 57 的喂入率或输出率,通常约为气流通过臭氧发生站 12 的流率的五十分之一弱。

将臭氧发生器 12 中的排除热量功能与发生臭氧功能分开,就容许采用各种有效的商用热交换器 20,诸如图示的水冷管式,设计这种热交换器是单纯从热传递特性出发的。在图示热交换器 20 中,温度约为 50°F(10°C)的水用泵注入进水管 65,并流过延伸的盘管 67 而从出水管 69 排出。将气流温度从进气总管的 85°F(29.4°C)降低至热交换器 20 出气总管 61 的 67°C(19.4°C),可获得满意的热交换和平衡操作,所以流入到臭氧发生器 12 的气流温度约为 67°C(19.4°C)。图示机组曾经满意地将流经热交换器的气流温度降低到 10~25°C(-12.2°C~-3.9°C)。然而,温差是可以变化的,使能符合各种操作条件和有利于冷却的需要。

如下各例供说明之用,但本发明并不受这些例子所限制。采用一种与本文所叙述相似的设备,用鼓风机 19 将空气在下列操作条件下循环通过臭氧发生站 12,结果如下:

表中所列入的每分钟 20 立方呎和 11 立方呎的再循环率是按照鼓风机的出力,而流率则以再循环率除以电极的有效发生面积而算得。应该了解,电极组中最外面电极的内面对

|                               | 例 1                  | 例 2                  | 例 3                  | 例 4                  |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 电极数                           | 18                   | 11                   | 13                   | 13                   |
| 发生面积(1侧)                      | 4.25 平方呎             | 2.5 平方呎              | 3.0 平方呎              | 3.0 平方呎              |
| 电极之间的间隔                       | 0.070 吋              | 0.070 吋              | 0.100 吋              | 0.100 吋              |
| 机组内的压力(表压)                    | 15.3 毫米汞柱            | 15.3 毫米汞柱            | 33 毫米汞柱              | 33 毫米汞柱              |
| 电介质厚度(Mylar 薄膜)               | 5 密耳                 | 5 密耳                 | 5 密耳                 | 5 密耳                 |
| 氧气 克/小时                       | 4.2                  | 3.03                 | 8.2                  | 7.45                 |
| 进气量 克/小时                      |                      |                      |                      |                      |
| 0.15 标准立方呎/分                  | 304                  | 304                  | 715                  | 860                  |
| O <sub>2</sub> 浓度(以重量计)       | 1.38%                | 1.00%                | 1.15%                | 0.87%                |
| 再循环率                          | 20 呎 <sup>3</sup> /分 | 11 呎 <sup>3</sup> /分 | 20 呎 <sup>3</sup> /分 | 20 呎 <sup>3</sup> /分 |
| 再循环比率                         | 134:1                | 78:1                 | 56:1                 | 47:1                 |
| 流率, 呎 <sup>3</sup> /分/平方呎发生面积 | 4.7                  | 4.7                  | 6.7                  | 6.7                  |
| 发生站排气温度                       | 85°F                 | 82°F                 | 81°F                 | 83°F                 |
| 热交换器排气温度                      | 67°F                 | 68°F                 | 57°F                 | 67°F                 |
| 高峰电压                          | 7.0 千伏               | 8.7* 千伏              | 9.9 千伏               | 9.6 千伏               |
| 耗电量 瓦小时                       |                      |                      | 200                  | 155                  |

注: 此专利从北京复制, 比较模糊数字可能有误

侧是有效的发生面积和表面, 而它们的外面对侧并不是发生表面。于是, 计算总有效发生面积的公式为  $(n-1) \times l \times W$ , 式中  $n$  是电极数,  $l$  是电极暴露侧的长度,  $n$  是电极暴露侧的宽度。上表所列入的流率 5~8 立方呎/分/平方呎发生面积, 在进行其它试验时曾经超过此数, 并曾在流率为 15~20 立方呎/分/平方呎发生面积时取得良好的结果。采用气态氧代替空气作为喂入气体时, 可获得较好的臭氧产量, 通常发现, 采用氧气代替空气作为喂入气体时, 臭氧产量可增加一倍。

在本发明的其它具体装置中, 将薄膜电介质 15 安排和固定为与电极 17 平面平行的方式, 可与图 1~3 所示有所不同, 例如可按图 4~6 所示方法进行。在后者的具体装置中, 所用的标志数字与前面相同, 仅加上了后缀(如 a 或 b)以表明那些元件是与图 1~3 所表示者相似。

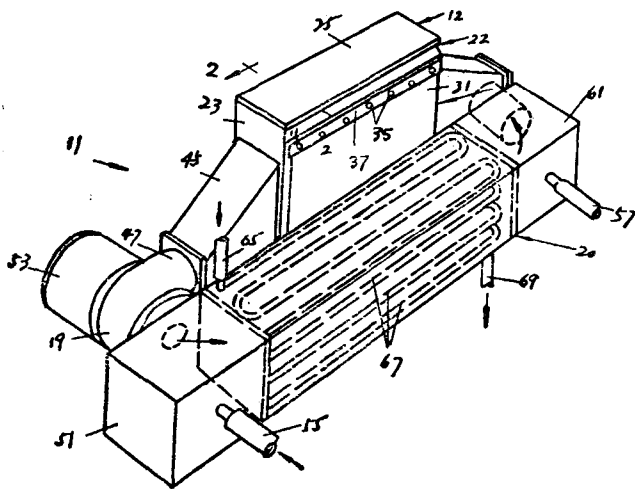


图 1

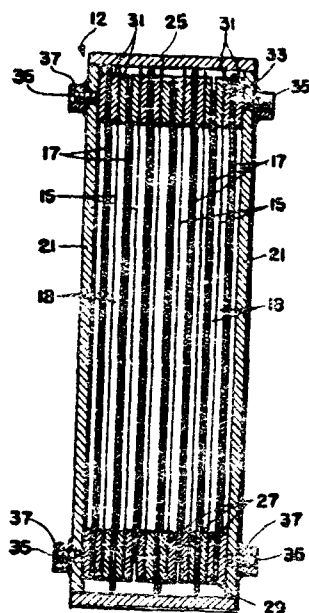


图 2

一个预装配的发生器单元70(图4)是用上下各一对垫片29a及31a固定安装在电极17a的上下边而形成的。在垫片29a及31a的相对外侧33a处装上薄膜电介质15a。这种电介质是在绷紧及成为平面的状态下用粘合剂固定在垫片上的。这样,电介质15a便保持绷紧及两面均平正、光滑并平行于中间电极17a的状态。使用时,图示发生器单元70所用的板状裸电极17a,与图2和图3所示板状裸电极17相似。在装配臭氧发生器时,用绝缘材料垫片将板状裸电极17a与每对臭氧发生单元分隔,从而在每个电极与每个电介质之间保持同样的空气间隙或空间18a。当采用这种发生单元70时,可以保持薄膜电介质绷紧而不用作进一步调整。

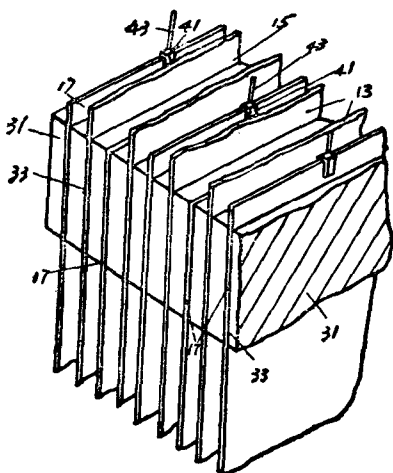


图 3

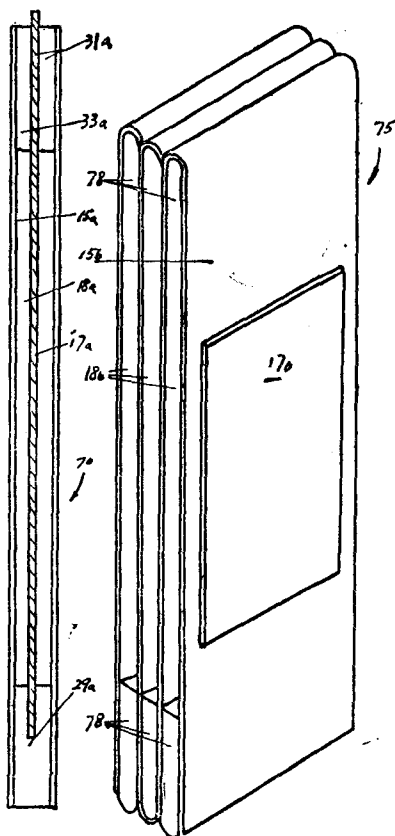


图 4

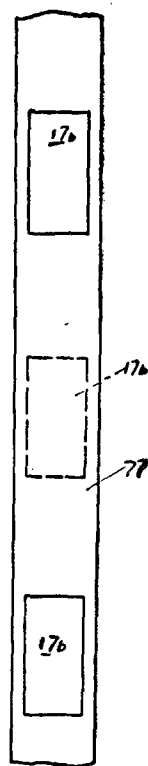


图 6

按照本发明另一种具体装置,电极17b(图5及图6)可以与电介质15b直接接触,而不是象图1~3那样在一对电介质15之间要有一定的间隔。例如,发生单元75(图5)是由电极17b和薄膜电介质15b组成的,由垫片78将电介质15b隔开而形成空气间隙或空间18b。电极17b交替地安装在腹壁77的相对两侧。形成电极17b的最好方法是用蒸发法或电镀法将导电金属施予腹壁77上。在本装置中,电极的厚度可做成比金属板电极17和17b的横剖面厚度薄。可把适当的垫片78嵌入两端的曲形湾内,并可把垫片78移开以绷紧电介质,使电介质15b和电极17b呈平正和平行面的状态。

如果要将电极和电介质固定得能防止横向分离时,可将组合件适当地连接起来。例如,在电极已与导线连接后,可将电介质、电极和垫片的集合体固定为适当形式,用热固性或热塑性树脂将相对两端封住。当树脂固化后,这些元件就不会移动了。

在此例中,电极17b仅有一面直接暴露于气流,这样就减少从电极到气流的热传递,比两侧均受气流吹扫的电极低。然而,在制造和装配这种臭氧发生器时的简便和经济性,足以补偿因减少暴露面积所引起的缺陷。

综合以上,可以看出这种臭氧发生机组构造简单,造价较低。采用薄膜作电介质及采用薄板作电极后,与旧工艺所采用的水冷管或铸件相比,发生面的费用较低。就是说,薄膜电介质和平板电极可为发生臭氧所需大表面积提供应有的正确性和均匀度,而不需如水冷铸件或管子所用的昂贵机械加工和精加工。将发生臭氧的功能与热传递功能分开,就可采用比较简单的商用热交换器。本臭氧发生器的体积缩小,制造简便,克服了现时商用臭氧发生器体积庞大、售价昂贵等缺点。

译自美国专利 3,622,492

# 臭氧发生器的设计 and 应用

## 第一章 绪 言

1857 年冯·西门子<sup>[11]</sup>制成第一个臭氧发生器, 这个原理到目前为止仍然是商业规模应用的唯一制造方法, 到目前这个原始臭氧发生器已进行了许多改进工作, 并申请了专利<sup>[10]</sup>。

所有这些装置, 都是使常压下的含氧气体在二个电极之间加一个交流高电压迫使其放电。放电中形成氧原子, 氧原子随即与未分解的氧起反应而形成臭氧。从氧形成臭氧的热焓变化  $\Delta H_{\text{atm}}^0 = 139.4$  千焦耳/克分子 (等于 0.34 毫克/瓦·秒), 同这作比较臭氧的实际得率是很低的, 通常约为 0.035 毫克/瓦·秒 (实践中能量消耗常常是用作臭氧发生器电气效率的量度, 能量消耗是产品获得率的倒数 0.035 毫克/瓦·秒 =  $8\text{k}\cdot\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ )。如空气作为气源时, 得率将更低 (0.015 毫克/瓦·秒), 这样 90% 以上的电能消耗为热, 必须用冷却方式将它去掉。

在一个多世纪中, 曾提出过许多其它制造方法。例如, 在一个电-化学电池中的一个电极上氧的可逆氧化可能仅需低能量消耗曾引起注意, 也研究过硫酸或其它酸类在低温度电解时生成臭氧<sup>[12,13]</sup>。用这个方法可从氧气中制成高浓度的臭氧 (直至 58%), 但与放电方法比较其能量所获产品率是差些 (大约 0.0067 毫克/瓦·秒), 所用设备比普通臭氧发生器更为复杂。也可用紫外线辐射氧来形成, 但因产率低 (约为 0.0085 毫克/瓦·秒), 只是在科学上有兴趣而无实用价值。也曾考虑过氧气分解的方法, 本森<sup>[14]</sup>指出大的热焓变化 ( $\Delta H_{\text{atm}}^0 = 139.4$  千焦耳/克分子) 和不利的熵变化 ( $\Delta S_{\text{atm}}^0 = -68.5$  焦耳/克分子·°C) 使催化方法不能实行。普通放电方法的缺点是比功率相对低 (放电空间的容积的每个单位的功率), 使用比功率而没有增加气体温度, 对产量带来不利影响。最近斯托克斯和斯特莱<sup>[15]</sup>用等离子射流产生氧原子, 当形成臭氧时, 便被一个液体氧流所收集, 换句话说是在稳定状态。仅仅得到低浓度, 可能是由于气体和液体流的低比率。低的能量产率 (少于 0.017 毫克/瓦·秒) 可能由于产生氧等离子区的低效率所造成的。因为等离子区技术在其它领域也被广泛地研究, 这个方法可能产生良好的效果。

关于臭氧成本的资料比较少, 从资料看来电能和资本是主要因素。电能的价格取决于场所的情况, 资本费用视公司的政策而异, 故计算的臭氧成本可能会大大不同。况且, 从空气或氧气产生臭氧会有一个差异, 用空气比用氧气产生臭氧时从电能所获臭氧的效率要减去一半以上, 这意味着电能及资本费用大约有一个因数 2 的差异。可是, 如用氧气时未反应的氧要循环使用, 这就需外加投资。况且, 消耗在臭氧生产中的氧气的成本是远远不可被忽视的。进气要预以干燥, 最好能达到 -50°C 以下的露点, 因为湿度对电能效率有坏的影响。人工费用视规模而异。

为了取得各种成本费用的相对重要性的某些概念, 在具有同样装置功率的工厂中以氧气或空气为气源生产臭氧的成本在表 1 (氧气 = 100) 予以比较。从这个表中可以看到, 尤其在用空气的例子中成本主要取决于投资, 而电能也是同样重要的。

表 1 具有同样设备功率的工厂用氧或空气制备臭氧的成本 (氧气=100)

|            |                     | 氧   | 空 气 |
|------------|---------------------|-----|-----|
| 基 本 费 用    | 臭氧发生器, 电气设备<br>循环系统 | 31  | 62  |
|            |                     | 23  | —   |
| 电 能        | 臭氧发生器<br>其他         | 25  | 50  |
|            |                     | 3   | 6   |
| 干 氧<br>人 工 |                     | 3   | 6   |
|            |                     | 12  | —   |
|            |                     | 3   | 6   |
|            |                     | 100 | 130 |

基本费用与规模的关系不大, 因为一个臭氧厂的能力的增加仅意味着增加臭氧发生器的并联装置。

使用这些概括的数字, 从氧气产生臭氧的成本将是每公斤 1.75~2.00 荷盾, 就是大约每克分子活性氧 0.085~0.010 荷盾。如用空气成本增加 30%, 过氧化氢的价格约是每克分活性氧 0.10~0.12 荷盾。

臭氧的制造成本是昂贵的, 需要能设计一种用较低能量费用生产较多臭氧的设备, 要完成这个工作需要了解臭氧发生器性能方面的详细知识。尽管做过许多研究工作, 可是可采用的工艺过程扩大规律和设计数据是不完整的, 正是这个原因, 才开始进行了这个研究。本文的目的是在实际运行条件范围内对臭氧发生器作数量上的叙述, 对于已经做的工作加以改进而不是去寻找新的更好的方法。

## 第二章 臭氧发生器设计和运转

为我们的试验工作设计了一个半工业生产规模的反应器, 它是结合了其它已知道的设备的某些优点。为了研究臭氧发生器的电气性能, 必须构成模型反应器, 为了动力学的动态试验还希望有一个微分反应器。

除了结构细节外, 还要讨论臭氧制造方面有关于臭氧发生器运转中的电路或气-液系统的许多问题, 在这个系统中它通常和一个气-液接触反应器串联, 在反应器中臭氧作为一种反应剂。

### 一、臭氧发生器

#### 1. 基本特性

臭氧发生器由二个电极组成, 电介质及气体空间将二个电极隔开, 在此中间发生放电。一个电极连接高压电源, 另一个接地。

需用电介质有二个原因。控制高压放电需要限制电流, 但在原理上并不一定要一个电容。可是, 臭氧的有效生产, 要求特殊型式的放电, 它只能以在电极之间放上电介质来取得。在这种方法中, 放电均匀地分布在放电空间的周壁的面积上, 因此, 这个空间就能充分地利用。倘使没有电介质, 那末就要发生电弧放电, 而在所形成臭氧的能量所获产率上发生剧

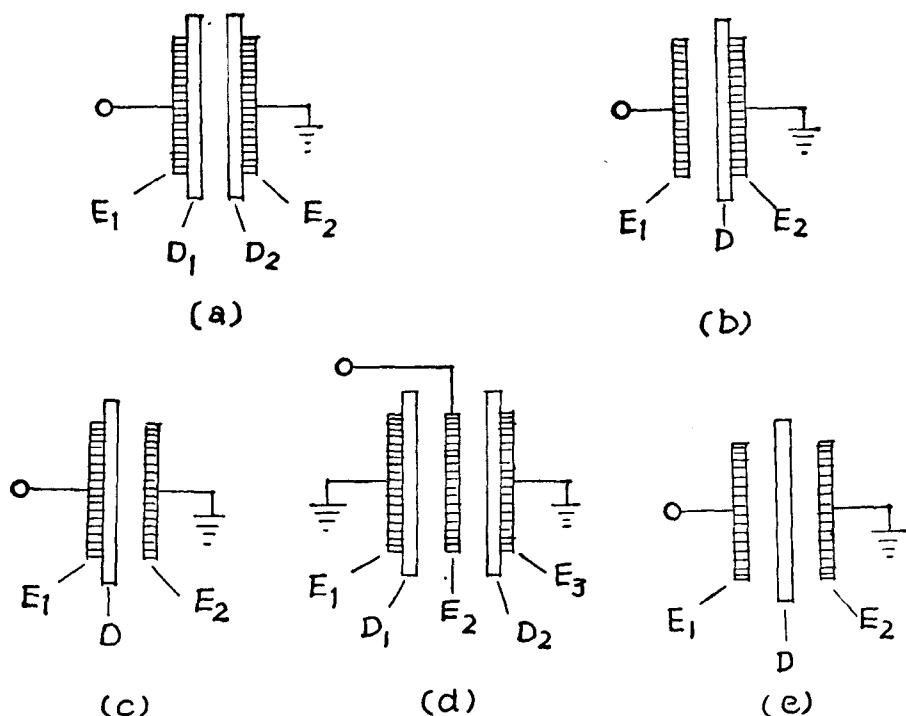


图1 在一个臭氧发生器中的电极(E)及介质(D)的可能的安排

减。安排电极及电介质有各种不同的方法,在图1中以图解所表示。

电极不一定要以金属制作。一般的实践是用导电的液体,如硫酸铜液或甚至城市给水。在不锈钢敞开供应之前臭氧发生器通常是用玻璃做的,二个导电液体作为电极,如图1(a)中所表示。最早认为臭氧发生器是脆弱的设备并且在大规模使用时会有困难。电介质存在的最重要的后果是使臭氧发生器的作用成为一个电容器,因此,交流电是必须的。况且,电容是在一个给定电压时放电电流的限制因数。因此电容必须尽可能地高。

达到这个目的的一个方法是减少电介质的厚度。这个减少受机械强度及电介质强度的减少(在一个既定电压电介质被击穿的危险)所限制。通常的介电材料是含硼酸的硅玻璃。较软的钠钙玻璃曾被推荐。这些材料介电常数  $\epsilon_R \approx 5$ 。使用含铁陶瓷材料能够大大增加电容( $\epsilon_R > 80$ )。虽然这些材料是可供利用,但至今还没有成功地用于商用规模的臭氧发生器,可能是由于机械和热传递的问题。

臭氧发生器的另一个基本特性是必须冷却电介质或电极或两者都需要冷却。如上所述,大约90%的能量必须以热的形式传递给冷却系统,因此用水作为电极之一可能是方便的(最好是接地的那一个),如图1(b)所示。

在制造一个臭氧发生器中的一般问题是把电极电介质、放电空间及冷却系统装配在一起,同时密封气流系统及把电极绝缘。解决密封及绝缘问题的最好办法是采用圆柱状电极和电介质同中心的装置。有一种工业规模的臭氧发生器是采用并联的板片,将在后面加以讨论。

放电空间通常是很狭的( $d < 4\text{mm}$ ),不然需要的放电电压将极高,并且放电本身将是不规则的。把这个要求和大电容量及高热传递率结合起来,一个电极面积与放电容积的高比率似乎是必要的。因此工业化的臭氧发生器包含好多个并列的小单元。