



# 环境工程新技术丛书

HUANJING GONGCHENG XINJISHU CONGSHU

## 臭氧技术及应用

储金字 吴春笃 陈万金 陈志刚 编

23.2



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境工程新技术丛书

# 臭氧技术及应用

储金字 吴春笃 陈万金 陈志刚 编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

臭氧技术及应用/储金字,吴春笃,陈万金,陈志刚编. —北京:化学工业出版社, 2002.3  
ISBN 7-5025-3743-0

I. 臭… II. ①储…②吴…③陈…④陈 III. ①臭氧-生产-技术  
②臭氧-技术-应用 IV. TQ123.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 014256 号

---

环境工程新技术丛书

臭氧技术及应用

储金字 吴春笃 陈万金 陈志刚 编

责任编辑:刘俊之

责任校对:马燕珠

封面设计:于兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
环境科学与出版中心

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

\*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9½ 字数 250 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3743-0/X·161

定 价: 28.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

## 序

随着我国社会经济的高速发展，城乡面貌发生了深刻的变化。人们对改善环境污染状况、提高生活质量、建设生态城市的要求与呼声与日俱增。我国的环境污染经过长期治理，虽然部分地区已经有所改善，但总体上还是比较严重的。在有些地区要寻找一个合格的饮用水源也不容易。工业“三废”的治理依然存在很多技术、工艺及经济可行性方面的难点。针对这种状况，近几年来，国家和地方政府加大了环境项目的投资力度，同时允许社会力量参与投资和建设，用市场经济的方式运作，形成了多元投资的格局。投资的多元化，排污收费的市场化，大大推动了环境项目的建设。缺少投资、缺少运行费用的状况得到了很大的改善。

环境问题很复杂，涉及众多学科，需要很多技术。它的科学研究和开发已远远超出了传统的学科范畴和科研单位范围。多学科交叉，多单位合作已经成为环境工程学科发展的重要方向。社会对环境的需求为环保事业的发展提供了动力，使环境工程成为目前发展最快的学科之一，近几年来取得了不少新的成果。化学工业出版社为了大力宣传环保知识，推动环保的科技进步，及时组织了一套环境工程新技术丛书。这套书能在一定程度上反映国内外环境技术的进展状况，供有关人员参考。应该说化工出版社是一个很有活力的出版社，及时出版了不少有参考价值的新书，深受读者的欢迎，是一座沟通作者与读者的很好的桥梁。在科学技术日新月异，人类进入数字化、信息化的时代，我们希望这座桥梁更为宽广通畅，共同为推动我国环保技术的发展做出贡献。

顾国维

2002年3月

## 前 言

众所周知，高空大气中臭氧层是人类免遭太阳光中紫外线强烈侵袭的天然屏障。作为物质存在的臭氧既是强氧化剂又是强催化剂，它具有杀菌消毒、漂白、脱色、除臭、去味等氧化分解作用。

近年来，臭氧技术已在医学、卫生、食品、饲养业、养殖业、食品贮藏保鲜、化工生产、大气净化、污水处理和饮用水杀菌消毒等行业广泛应用，取得了显著效果。但由于此项技术在国内推广时间短，因此未得到相应普及。针对这一现实，为满足广大用户的需求，作者凭借多年从事科学研究的经验积累和所得到的国内外资料，经过一年多的整理、筛选和编写，完成了本书稿。本书系统介绍了臭氧技术及其应用历程，着重论述了臭氧的发生机理和传质接触过程、发生器的设计与制造及材料选用、臭氧检测与分析方法及仪器、臭氧技术的工程实际应用等，并阐述了具有当今先进水平的高频高压沿面电晕放电臭氧发生技术及应用。

本书旨在给环境科学、环境工程、化学工程和各行各业技术人员、管理人员以及臭氧技术产品营销人员提供一本具有实用性、先进性的较全面的臭氧技术参考书。

编写过程中，作者力求做到文字通俗易懂、图文并茂，并结合设计实例，便于读者应用时参考。全书共 10 章，其中第 1 章、第 2 章为陈万金教授执笔，第 3 章由陈志刚副教授执笔，第 4 章、第 10 章为吴春笃教授执笔，其他章节均由储金宇高级工程师执笔，全书由储金宇高级工程师统稿。张波硕士承担了全部文字、插图的电脑编辑工作，吕保和博士、陈伟硕士和钱剑安硕士也为本书付出了辛勤劳动，在此表示感谢。

本书编写过程中得到江苏大学生物与环境工程学院的大力支持与帮助，书中引用了一些从事教学、科研和生产的同行撰写的论

文、讲义、手册等，在此一并表示深切谢意。

本书编写时间仓促，加之作者水平有限，书中缺点或错误在所难免，敬请广大读者提出批评指正。

编者

2002 年 1 月

# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1 绪言 .....                  | 1  |
| 1.1 臭氧技术的发展历史 .....         | 1  |
| 1.2 臭氧技术应用简史 .....          | 3  |
| 1.2.1 臭氧在饮水处理上的应用 .....     | 4  |
| 1.2.2 城市污水处理 .....          | 13 |
| 1.2.3 工业废水处理 .....          | 17 |
| 1.2.4 其他应用 .....            | 17 |
| 1.3 臭氧技术的现状和发展趋势 .....      | 17 |
| 2 臭氧的基础知识 .....             | 20 |
| 2.1 臭氧的物理性质 .....           | 20 |
| 2.1.1 一般物理性质 .....          | 20 |
| 2.1.2 臭氧的溶解度 .....          | 21 |
| 2.2 臭氧的化学性质 .....           | 23 |
| 2.2.1 臭氧的分解 .....           | 23 |
| 2.2.2 臭氧的氧化能力 .....         | 23 |
| 2.2.3 臭氧的氧化反应 .....         | 24 |
| 2.2.4 臭氧的毒性和腐蚀性 .....       | 27 |
| 3 臭氧产生技术 .....              | 28 |
| 3.1 电晕放电法 .....             | 28 |
| 3.1.1 臭氧的产生机理 .....         | 28 |
| 3.1.2 电晕放电的特性 .....         | 29 |
| 3.1.3 臭氧产量及其影响因素 .....      | 35 |
| 3.1.4 臭氧发生器应用时应注意的问题 .....  | 40 |
| 3.1.5 工业用臭氧发生器简述 .....      | 42 |
| 3.1.6 电源类型 .....            | 47 |
| 3.1.7 高频脉冲沿面放电臭氧发生技术 .....  | 48 |
| 3.1.8 介质阻挡强电离放电产生臭氧方法 ..... | 62 |

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 3.2   | 紫外线辐射法 .....          | 69  |
| 3.2.1 | 臭氧光化学生产机理 .....       | 69  |
| 3.2.2 | 光化学法实际发生的臭氧 .....     | 71  |
| 3.3   | 电解法 .....             | 74  |
| 3.3.1 | 工艺 .....              | 74  |
| 3.3.2 | 电解法的发展与前景 .....       | 75  |
| 4     | 臭氧向水中的传质 .....        | 78  |
| 4.1   | 传质基础 .....            | 78  |
| 4.1.1 | 费克定律 .....            | 79  |
| 4.1.2 | 相间传质 .....            | 80  |
| 4.1.3 | 传质模型 .....            | 83  |
| 4.1.4 | 影响传质的因素 .....         | 85  |
| 4.2   | 化学反应下质量传递 .....       | 85  |
| 4.2.1 | 不可逆化学反应扩散 .....       | 87  |
| 4.2.2 | 复杂反应下的扩散 .....        | 92  |
| 4.2.3 | 臭氧吸收试验 .....          | 94  |
| 4.3   | 臭氧向水中传递的动力学 .....     | 97  |
| 4.3.1 | 气体传递过程气泡形成的条件 .....   | 99  |
| 4.3.2 | 逆流接触和顺流接触的相对性能 .....  | 102 |
| 4.4   | 臭氧传递过程的化学反应 .....     | 104 |
| 5     | 臭氧与水的接触和接触器尾气处理 ..... | 106 |
| 5.1   | 臭氧在水中的溶解度 .....       | 107 |
| 5.2   | 气-液接触器 .....          | 114 |
| 5.2.1 | 填料塔 .....             | 116 |
| 5.2.2 | 板式塔 .....             | 117 |
| 5.2.3 | 鼓泡塔 .....             | 117 |
| 5.2.4 | 喷淋塔 .....             | 117 |
| 5.2.5 | 搅拌槽 .....             | 117 |
| 5.2.6 | 管道反应 .....            | 119 |
| 5.3   | 接触装置对臭氧的分解 .....      | 120 |
| 5.4   | 实用臭氧接触系统 .....        | 122 |
| 5.4.1 | 臭氧通过多孔管鼓泡 .....       | 122 |
| 5.4.2 | 改良型涡流扩散器 .....        | 124 |

|        |                         |     |
|--------|-------------------------|-----|
| 5.4.3  | 加格诺克斯重复扩散器 .....        | 125 |
| 5.4.4  | 范德梅式和威尔士巴哈式扩散器 .....    | 126 |
| 5.4.5  | 托里拆利接触池 .....           | 126 |
| 5.4.6  | 固定混合器和超声混合器 .....       | 127 |
| 5.4.7  | 喷射器接触 .....             | 128 |
| 5.4.8  | 液体向气相中扩散的臭氧接触 .....     | 134 |
| 5.4.9  | 填料塔和板塔 .....            | 134 |
| 5.4.10 | 曲面叶片径向气体涡轮混合器臭氧接触 ..... | 136 |
| 5.5    | 臭氧接触装置的尾气处理 .....       | 142 |
| 5.5.1  | 基本情况 .....              | 142 |
| 5.5.2  | 预臭氧化法 .....             | 144 |
| 5.5.3  | 稀释法 .....               | 145 |
| 5.5.4  | 洗涤法 .....               | 146 |
| 5.5.5  | 热分解法 .....              | 146 |
| 5.5.6  | 吸附法 .....               | 149 |
| 5.5.7  | 催化分解法 .....             | 149 |
| 5.5.8  | 吸附/分解法 .....            | 151 |
| 6      | 臭氧应用环境中材料的选择 .....      | 154 |
| 6.1    | 基本情况 .....              | 154 |
| 6.2    | 试验 .....                | 154 |
| 6.3    | 考察和结果 .....             | 156 |
| 6.3.1  | 金属材料 .....              | 162 |
| 6.3.2  | 非金属材料 .....             | 164 |
| 6.4    | 讨论 .....                | 171 |
| 6.5    | 总结 .....                | 172 |
| 7      | 臭氧的浓度分析方法及分析仪器 .....    | 174 |
| 7.1    | 检测方法 .....              | 174 |
| 7.2    | 紫外辐射吸收法 .....           | 175 |
| 7.2.1  | 原理 .....                | 175 |
| 7.2.2  | 臭氧检测 .....              | 175 |
| 7.2.3  | 适用仪器 .....              | 176 |
| 7.3    | 乙烯化学发光法 .....           | 178 |
| 7.3.1  | 原理 .....                | 178 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 7.3.2 适用仪器 .....                    | 178 |
| 7.4 电量法测定（空气中） .....                | 179 |
| 7.5 电量法测定（水中） .....                 | 180 |
| 7.5.1 原理 .....                      | 180 |
| 7.5.2 仪器 .....                      | 180 |
| 7.6 热检测法测定 .....                    | 183 |
| 7.7 电位计法测定 .....                    | 184 |
| 7.8 小结 .....                        | 185 |
| 7.9 臭氧浓度测定及产量计算 .....               | 186 |
| 7.9.1 臭氧浓度的定义、分类与浓度单位 .....         | 186 |
| 7.9.2 臭氧浓度测定方法 .....                | 187 |
| 7.9.3 臭氧产量计算 .....                  | 189 |
| <b>8 水溶液中臭氧的分析及其与氯之间的相互干扰</b> ..... | 192 |
| 8.1 臭氧分析方法选择中的影响因素 .....            | 193 |
| 8.2 可采用的方法 .....                    | 195 |
| 8.2.1 碘量法 .....                     | 196 |
| 8.2.2 直接紫外吸收法 .....                 | 197 |
| 8.2.3 其他比色分析法 .....                 | 199 |
| 8.2.4 电化学法 .....                    | 201 |
| 8.3 方法的选择 .....                     | 204 |
| 8.4 臭氧与氯之间的相互干扰 .....               | 205 |
| 8.4.1 量测方面的干扰 .....                 | 205 |
| 8.4.2 臭氧同氯或二氧化氯的反应 .....            | 207 |
| 8.4.3 同臭氧的相互干扰 .....                | 208 |
| <b>9 臭氧处理系统的工程设计</b> .....          | 210 |
| 9.1 可行性研究 .....                     | 210 |
| 9.1.1 初步论证 .....                    | 210 |
| 9.1.2 实验室和半生产性试验 .....              | 210 |
| 9.1.3 调研 .....                      | 213 |
| 9.1.4 初步设计 .....                    | 213 |
| 9.1.5 估价 .....                      | 213 |
| 9.2 设计 .....                        | 214 |
| 9.2.1 工艺和设备图 .....                  | 214 |

|        |                          |     |
|--------|--------------------------|-----|
| 9.2.2  | 设备选择 .....               | 215 |
| 9.2.3  | 气体制备 .....               | 215 |
| 9.2.4  | 电力供应 .....               | 216 |
| 9.2.5  | 臭氧发生 .....               | 217 |
| 9.2.6  | 臭氧溶解 .....               | 218 |
| 9.2.7  | 臭氧接触器尾气处理 .....          | 218 |
| 9.2.8  | 臭氧处理控制 .....             | 219 |
| 9.2.9  | 建筑材料 .....               | 222 |
| 9.2.10 | 环境考虑 .....               | 223 |
| 9.2.11 | 设计图纸和说明书 .....           | 224 |
| 9.3    | 建造 .....                 | 225 |
| 9.4    | 运行和维护 .....              | 225 |
| 9.5    | 臭氧化法水处理设备的设计说明 .....     | 226 |
| 9.5.1  | 臭氧化法水处理设备的计算 .....       | 226 |
| 9.5.2  | 臭氧化法水处理站的平面布置 .....      | 239 |
| 9.5.3  | 臭氧化法水处理过程技术参数的监控 .....   | 240 |
| 9.5.4  | 臭氧化法水处理装置中应用的管道和材料 ..... | 240 |
| 10     | 臭氧的应用 .....              | 242 |
| 10.1   | 臭氧应用分类 .....             | 242 |
| 10.1.1 | 按其作用分类 .....             | 242 |
| 10.1.2 | 按其应用领域分类 .....           | 243 |
| 10.2   | 臭氧处理医院污水 .....           | 247 |
| 10.2.1 | 工艺流程 .....               | 247 |
| 10.2.2 | 设备操作 .....               | 247 |
| 10.2.3 | 污水处理效果 .....             | 248 |
| 10.2.4 | 讨论 .....                 | 249 |
| 10.3   | 臭氧在炭黑氧化上的应用 .....        | 250 |
| 10.3.1 | 生产工艺流程 .....             | 250 |
| 10.3.2 | 影响氧化炭黑流动度的因素及其调控 .....   | 251 |
| 10.4   | 臭氧在食品工业中的应用 .....        | 253 |
| 10.4.1 | 臭氧在食品上应用历史 .....         | 253 |
| 10.4.2 | 应用现状与效果 .....            | 254 |
| 10.4.3 | 臭氧在冷库中的应用 .....          | 256 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 10.5 臭氧消毒的原理及应用 .....          | 262 |
| 10.5.1 臭氧消毒的机理 .....           | 262 |
| 10.5.2 臭氧消毒特点 .....            | 262 |
| 10.5.3 臭氧发生器选型 .....           | 263 |
| 10.5.4 臭氧发生器的安装 .....          | 263 |
| 10.5.5 臭氧发生器的能力选用计算 .....      | 264 |
| 10.6 臭氧在医疗上的应用 .....           | 265 |
| 10.6.1 臭氧是怎样发挥作用的? .....       | 266 |
| 10.6.2 臭氧疗法 .....              | 267 |
| 10.7 臭氧水处理系统的设计与计算 .....       | 269 |
| 10.7.1 接触臭氧器(池) .....          | 269 |
| 10.7.2 臭氧发生器的选择 .....          | 270 |
| 10.7.3 计算和干燥器选择 .....          | 271 |
| 10.7.4 气源的冷却、除尘设备和尾气处理设备 ..... | 273 |
| 附录 .....                       | 278 |
| 参考文献 .....                     | 285 |

# 1 绪 言

臭氧 ( $O_3$ ) 是氧 ( $O_2$ ) 的同素异形体, 分子式为  $O_3$ , 是一种较为不稳定的、活泼的气体。大气中少量的臭氧可在某些自然和人为的条件下产生, 包括: 闪电, 日光对烟雾成分的作用, 有故障的电灯开关和电机刷, 高压输电线路, 复印机, 核辐射, 紫外灯以及水电解等等。

今天大多数人知道“臭氧”一词, 都是因为新闻媒体关于大气臭氧层因受到氟氯烃或其他污染物的破坏, 形成臭氧空洞, 对地球环境造成极大威胁的报道。然而臭氧可以人工合成供人们有益应用这一事实, 却很少有人知道。不过从确认臭氧是一种新的化学物质, 到研制出大批量生产这种化合物的设备, 时间并不太长。

## 1.1 臭氧技术的发展历史

臭氧的称谓同它的气味最早记载于荷马 (Homer) 的长诗“伊里亚德和奥德塞” (Iliad and Odyssey) 里, 他注意了伴随雷电产生的这种气味, 并把他的印象写了进去。因此在圣经第 12 章奥德塞第 417 节里, 有丘比特 (Jupiter) 用雷电击船, 船内“完全充满了硫黄臭味”。

1785 年德国物理学家冯·马鲁姆 (Van Marum) 用他的大功率电机进行试验时发现, 当空气流过一串电火花时, 就产生一种特殊的气味。克鲁伊克仙克 (Cruikshank) 1801 年观察到水电解过程中在阳极产生同样气味的气体。

1840 年荷兰的科学家舒贝因 (Schonbein) 向慕尼黑科学院提交的一份备忘录中宣告了臭氧的发现, 他在电解和火花放电试验过程中曾闻到有一种独特的气味, 他还指出, 在闪电过后亦可闻到同样的气味。舒贝因断定这是一种新物质产生的气味, 他把它命名为

“Ozone”（臭氧），取自希腊字“Ozein”一词，意为“难闻”。

1845 年，德·拉·里韦（De La Rive）和马里亚斯（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的性质得出他的判断，预言臭氧为三个原子氧。1860 年安德鲁（Andrew）和泰特（Tait）发现氧气在转化为臭氧的过程中体积减少。然而当臭氧转化为氧气时恢复到原有的体积，同时还发现少量的汞或金属银具有分解臭氧的能力。

1866 年索雷特（Soret）利用通过电解得到臭氧和氧的混合气体进行试验，断定臭氧的密度是氧的 1.5 倍。为验证此结论，索特雷测定了臭氧向空气中扩散的速率，并将其与同一方法测定得的二氧化碳扩散速率相比。估算出臭氧与二氧化碳的密度比，发现它存在着与  $\text{CO}_2:\text{O}_3=44:48$  完全一致的关系。

1857 年，冯·西门斯（Von Siemens）研制出了臭氧发生管，臭氧技术有了很大进步。这种类型的臭氧发生器，成为当时大量应用的放电臭氧发生器的原型。西门斯第一台臭氧发生器基本上是由两根玻璃管构成的，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。内管内壁和外管外壁的金属表面联接到电感线圈或电机接线柱上。用这种装置，干燥氧气的 3%~8% 可能转化为臭氧。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给臭氧发生过程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。把不同的气体（ $\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$ ）在纯氧气体中燃烧时所释放出的热，与同一气体在臭氧气体中燃烧时所产生的热量相比较，发现有臭氧存在时释放的热量总要大一些。由于知道  $\text{O}_3/\text{O}_2$  混合气体浓度（1%~2% 质量）以及臭氧存在时所放出的热量，就能计算出每克臭氧变成氧气所放出的热量。他求出分解臭氧产生  $17.064\text{kcal/mol}$ （ $1\text{kcal}=4.18\text{kJ}$ ，下同）。这大约是目前采用值的一半。此后 1876 年伯塞乐测定得出值为  $29.6\text{kcal/mol}$ 。1908 年杨（Jahn）求出的值为  $34.0\text{kcal/mol}$ 。由于臭氧是一种吸热化合物，使人们试图用热工

艺来设计臭氧发生器，但这一设想由于臭氧在高温下快速分解而告失败。

气态臭氧的自然分解在室温下需要数小时，然而当臭氧溶于水时将以较快速度分解，分解时间一般以分钟计。在水中臭氧的稳定性受水质的影响很大。蒸馏水中臭氧的半衰期大约为 25min，但在二次蒸馏水中，即使在 20℃ 下，经过 80min 也只有 10% 的臭氧分解，若在水温接近 0℃ 臭氧变得很稳定。

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值亦逐步确定。1873 年舍内 (Schone) 得出溶解度值为 0.366L/L (18℃)。1874 年卡里乌斯 (Carius) 得出值是 0.834 (1℃)，1894 年梅尔弗特 (Mailfert) 求出以下值：

|           |      |      |       |       |      |       |       |      |
|-----------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 温度/℃      | 0    | 11.8 | 15    | 19    | 27   | 40    | 50    | 60   |
| 溶解度/(L/L) | 0.64 | 0.50 | 0.456 | 0.381 | 0.27 | 0.112 | 0.031 | 0.00 |

以上溶解度值大约为氧气的 10~15 倍。

因低温对臭氧稳定性的影响很大，所以在低温条件下产生臭氧的工艺研究引起人们的重视。豪特福伊勒 (Hautefeuille) 和夏皮斯 (Chappuis) 在极低温度下通过氧气放电得到高浓度臭氧，在 0℃ 下得到含量为 14.9% (质量) 的臭氧，在 -23℃ 下臭氧浓度为 21.4%。后来通过 -100℃ 下对富臭氧氧气气体施加 125atm (1atm = 0.1MPa) 压力，成功地生产出液态臭氧，为深靛蓝色液体。气态臭氧必须在持续冷却的条件下慢慢加压，否则会发生爆炸。

1887 年奥尔左斯基 (Olszeuski) 测定了臭氧的沸点，在 -106~-109℃ 范围内，1898 年鲁斯特 (Troost) 测定为 -119℃。现在臭氧沸点值采用的是 -111.9℃。

直到 1980 年，出现了高频沿面放电臭氧发生器，20 世纪 90 年代以后又出现了流光放电和强电离放电臭氧发生器，其电能转化率和臭氧产生效率均大幅度提高。

## 1.2 臭氧技术应用简史

早在臭氧分子式被确认之前，而且也是早在西门子型臭氧发生

器的采用之前，臭氧在多种不同反应当中的强氧化作用就被人们认识了。舒贝因、博伊默尔特（Baumert）和冯·高鲁普·比萨涅茨（Von Gorup-Besanez）等人研究了臭氧同有机物的反应。木材、稻草、软木、淀粉、腐殖土、植物色、天然橡胶、脂肪、脂肪酸、酒精、蛋白质和血液等，臭氧都可以氧化它们。舒贝因利用臭氧对靛蓝色的漂白作用，作为定量测定臭氧浓度的一种方法。安德鲁斯（Andrews）将臭氧的漂白特性大量用于蔗糖精制和亚麻制品的漂白。1868年德·格贝斯（De Gerbeth）将臭氧用于一项工艺中，可将煤焦油混合物转化成适于涂料、油漆和油布使用的产品。1870年菲尤逊（Fewson）将臭氧产生设备，用于有害气体和下水道臭气的治理，通过它除去臭味。到1904年，臭氧已用于牛奶、肉制品、明胶、酪蛋白和蛋白质等的保存。臭氧还被开发用于酒精饮料的提纯和人工陈化工艺，包括葡萄酒和白酒。也曾用于啤酒和苹果酒酿造生产过程中的一种优先消毒剂。同时用于淀粉、油类、油脂、染料和肥皂的生产。此外，臭氧还能加速食品陈化和硬化。下面我们主要在饮用水和城市及工业污水处理方面追溯臭氧应用的开发史，以便了解臭氧技术的发展状况。

### 1.2.1 臭氧在饮水处理上的应用

臭氧用作杀菌剂的最早试验是1886年由梅利坦斯（Meritens）在法国进行的。他指出即使在稀薄的臭氧化空气也能使污染水达到灭菌效果。几年之后，菲罗里克（Frölich）根据他在马提尼坎菲尔得（Martinikenfeld）建设的半生产性试验厂进行了臭氧杀菌特性试验。此后阿姆斯特丹的巴伦·亨利·廷德尔（Baron Henry Tindal）开发了一项臭氧消毒工艺。它装有范·德·斯勒恩（Van Der Sleen）和施内勒尔（Schneller）发明的非介电臭氧发生器，每小时可产生臭氧约10g。从发生器出来的臭氧气经加压后供入一座高大的鼓泡塔，塔内每隔一定高度装有穿孔板。1893年廷德尔研制的这套消毒装置，在荷兰靠近莱登（Leiden）的奥茨胡恩（Owdshoorn）首次投入运行，每小时水流量为 $3\text{m}^3$ 。后来，这项工艺于1896年在巴黎举行的卫生展览会以及1897年举行的布鲁塞尔国际博览会上

公开展出。

1902~1903 年德国西门斯-哈尔克斯商行在德国的帕得勃恩 (Padeborn) ( $60\text{m}^3/\text{h}$ ) 和威斯巴登 (Wiesbaden) ( $250\text{m}^3/\text{h}$ ), 建设了他们的第一批具有生产规模的水处理厂。在这些处理厂, 矿泉水先经过装有细小卵石的初滤池预处理。矿泉水吸收臭氧的过程, 是在用碎燧石作填料的填料塔内进行的, 显然这些塔对臭氧的吸收并不是很有效的。这种方法所加臭氧的一大部分仍然留在尾气中, 另外氢氧化铁  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  粘着在燧石上易堵塞气水通道, 但这种填料塔出水每毫升细菌数为 2~9 个, 令人满意。

1898 年, 奥托 (Otto) 等在法国的里尔 (Lille) 试验了一种新型的板式臭氧发生器, 在法国尼斯 (Nice) 市建起的一座较大的臭氧处理水厂成功运行, 每分钟处理  $13\text{m}^3$  水。它采用了当时新型的奥托板式臭氧发生器和一种用于臭氧同水混合的吸引喷射器。1906 年在尼斯建成的这座邦·沃亚格 (Bon Voyage) 水厂, 由于在饮水臭氧处理方面, 保持连续运行的世界纪录, 常被看做是“饮水臭氧化处理的诞生地”。该厂从 1906 年一直运行至 1970 年, 随着尼斯市及其郊区的发展, 在其他地点又建成了另两座用臭氧处理的自来水厂。老水厂关闭了, 但邦·沃亚格水厂建筑物被保留下来作为尼斯市的一座博物馆。

自尼斯邦·沃亚格水厂 1906 年投入运行后, 一些国家相继出现了一批采用臭氧消毒的生产性水处理厂。截至 1977 年, 已知至少有 1036 座应用臭氧处理的水厂 (表 1-1), 其中半数以上坐落在法国。

美国于 1900~1905 年间在费城建起了第一座臭氧处理水厂, 最大的一座能处理取自斯库尔基尔 (Schuylkill) 河并经粗滤后的水  $3.1\text{m}^3/\text{min}$ 。沃斯麦伊尔首次采用直径 30.5cm, 长 45.7cm 的玻璃短管装成的接触塔, 在各节之间装有穿孔板, 柱总高为 10m。当水和臭氧自塔底同向流入时, 每层穿孔板下面气液层分离。由于这些穿孔板实际上阻碍着臭氧向水中传递, 于是他将穿孔板拆掉并开始自塔顶供水, 臭氧向上流动, 与水流方向相反, 采用这种方法, 臭