

Zum Verlauf der Ozonisierung von Olefinen und der Ozonidspaltung, IV¹⁾

Erfahrungen beim Bau eines Ozongenerators

Von GÜNTER WAGNER

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Bau und Arbeitsweise eines einfachen, leistungsfähigen Ozongenerators beschrieben und über Erfahrungen bei dessen Betrieb berichtet. Die Literatur zum Thema Ozonisatorbau wird ausführlich berücksichtigt.

1. Allgemeines

Ozon gewinnt gegenwärtig immer größeres Interesse als Oxydationsmittel in der chemischen Industrie. In diesem Zusammenhang wird es erforderlich, beträchtliche Mengen ozonisierten Sauerstoff oder Luft mit relativ hohem Ozongehalt herzustellen. Der Entwicklung leistungsfähiger Ozongeneratoren kommt deshalb besondere Bedeutung zu.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten und Wege, Ozon in größeren Mengen zu erzeugen. So erschien in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten²⁻⁶⁾ zur Ozongewinnung durch Elektrolyse von Schwefelsäure, Chlorsäure und Fluorwasserstoffsäure bei tiefen Temperaturen. Die besten Resultate (Ozonkonzentrationen bis zu 58 Gewichtsprozent) wurden bei der Elektrolyse einer 40proz. Chlorsäure, Anodentemperatur -53°C , Druck 100 mm Hg und Stromdichte $0,5\text{ A/mm}^2$ erzielt. Dieses Verfahren ist jedoch sehr kompliziert. Als Konstruktionselement wird Platin gebraucht, spezielle Kühlvorrichtungen sind nötig und außerdem ist der Energieverbrauch pro Ozoneinheit zu hoch.

¹⁾ I. und II. Mitteilung: Z. physik. Chem. **215**, 92, 109 (1960); III. Mitteilung: J. prakt. Chem. [4] **13**, H. 3/4 (1961) [aus drucktechnischen Gründen].

²⁾ J. D. SEADER u. C. W. TOBIAS, Ind. Engng. Chem. **44**, 2207 (1952).

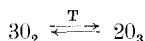
³⁾ E. I. LASH, R. D. HORNBECK, G. L. PUTNUM u. E. D. BOELTER, Electrochem. Soc. **98**, 134 (1951).

⁴⁾ G. L. PUTNUM, W. W. FILLMORE u. L. CLARK, Trans. Elektrochem. Soc. **1948**, **93**, 211 (1948).

⁵⁾ E. BRINER u. E. TOLUN, Helv. Chim. Acta **31**, 172, 937 (1948).

⁶⁾ H. BOER, Rec. trav. chim. **67**, 217 (1948); **70**, 1020 (1951).

Interessant ist die thermische Gewinnungsmethode, die darauf beruht, daß Sauerstoff bei hohen Temperaturen teilweise in Ozon umgewandelt wird. Nach der Berechnung des entsprechenden Gleichgewichtes



sind folgende Ozonmengen im Gemisch mit Sauerstoff zu erwarten⁷⁾.

T °C	1296	2048	4500
O ₃ Gew.-%	0,1	1,0	10,0

Bei rascher Abkühlung des erhaltenen Gemisches kann der Zerfall des Ozons verhindert und somit ozonisierter Sauerstoff gewonnen werden.

Es ist möglich, von flüssigem Sauerstoff auszugehen, in den eine Metallspirale eintaucht, die zum Glühen gebracht wird. Bei der Berührung mit dem glühenden Metall verdampft der Sauerstoff und geht in Ozon über. Das gebildete Ozon löst sich in der Flüssigkeit und diffundiert in kältere Sauerstoffsichten. Auf diese Weise reichert sich der flüssige Sauerstoff allmählich mit Ozon an, dessen Konzentration 5% erreicht. Dieses thermische Verfahren ist bisher auch noch ökonomisch unrentabel, vor allem wegen der hohen Verluste durch Verdampfen des flüssigen Sauerstoffes. Es ist weiterhin vorgeschlagen worden, Sauerstoff unter Einwirkung radioaktiver Strahlen oder schneller Elektronen⁸⁾ in Ozon zu verwandeln.

Nach wie vor wird jedoch den Ozongeneratoren auf der Basis stiller elektrischer Entladungen der Vorzug gegeben. Solche Ozonisatoren besitzen als Grundbaustein das bekannte SIEMENSSche Ozonrohr oder sind nach dem Prinzip dieses Rohres gebaut. In einen ringzylindrischen Raum zwischen zwei entsprechend zusammengeschmolzenen Glasröhren wird Sauerstoff eingeleitet. Zwischen dem inneren und äußeren Rohr ist eine Potentialdifferenz von 10–15 kV angelegt. Die auftretende stille elektrische Entladung verwandelt den Sauerstoff teilweise in Ozon. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein Gleichgewicht ein und die maximal erreichbare Ozonkonzentration beträgt 14%.

Der Entladungsvorgang in einem solchen Ozonrohr ist schon oft untersucht worden⁹⁾. Es gibt gleichfalls eine Reihe von Arbeiten über die

⁷⁾ J. M. PAUSCHKIN, Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften von Raketentreibstoffen, Moskau-Leningrad 1958, 358–364 [russ.].

⁸⁾ Science News Letter 59, 242 (1951), Fragen der Raketentechnik, Nr. 4, 125 (1952) [russ.].

⁹⁾ E. WARBURG, Ann. Physik 28, 17 (1909); Z. techn. Physik 4, 450 (1923); H. BECKER u. E. ROSSENBECK, Wiss. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern 2, 456 (1922); A. KLEMENC, H. HINTENBERGER u. H. HÖFER, Z. Elektrochem. 43, 708 (1937).

elektrische Theorie der Ozonisatoren auf Basis stiller Entladungen¹⁰⁾. Der praktische Aufbau der Ozongeneratoren ist in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben worden¹¹⁾. Wichtige Arbeiten hierzu wurden zuerst in den Laboratorien der Siemens AG selbst durchgeführt¹²⁾, dorthin stammen auch einige ausführliche Darstellungen über die Berechnung und Konstruktion von Ozonapparaturen, die bis heute Gültigkeit behalten haben¹²⁾.

Bereits in diesen grundlegenden früheren Arbeiten, aber ebenso in neueren Untersuchungen, wird darauf hingewiesen, daß noch keine Theorie in der Lage ist, die Ozonanlagen exakt vorauszuberechnen, und viele Zufälligkeiten eine Rolle spielen. Aus diesem Grunde ist der Austausch praktischer Erfahrungen beim Bau und Betrieb von Ozongeneratoren von ungemindertem Wert.

2. Aufbau des Ozongenerators

Der Ozonisator (s. Abb. 1 und 2) setzt sich aus 10 Ozonröhren zusammen, die sowohl parallel als auch in Serie (in bezug auf die Gasführung) geschaltet werden können. Eine jede Ozonröhre besteht aus einem etwa meterlangen Kupferrohr von etwa 15 mm Durchmesser, über das ein 2–4 mm weiteres Glasrohr gezogen ist. Dieses Glasrohr ist mit Stützen für die Sauerstoffzuleitung und O₃-Ableitung versehen und wird mittels PVC-Distanzstücken und Dichtungen aus dem gleichen Material am Kupferrohr befestigt. Es erhält außen einen Belag aus Aluminiumfolie. Zwischen Kupferrohr und Aluminiumbelag wird eine Einphasen-Wechselspannung von etwa 12–15 kV angelegt. Das Schema der Hochspannungskette ist unsymmetrisch: ein Ende der Sekundärwicklung des Transformators und die innere Elektrode des Ozonisators (das Kupferrohr) liegen an Erde. Der Sauerstoff strömt durch den Entladungsraum zwischen Glas- und Kupferrohr und wird dabei ozonisiert. Die Kupferrohre werden hintereinander von Wasser durchflossen, wodurch die auftretende Wärme abgeführt wird.

¹⁰⁾ V. SPRETER u. E. BRINER, *Helv. chim. Acta* **32**, 2524 (1949); B. KOVALIV u. E. BRINER, *Helv. chim. Acta* **36**, 275, 409 (1953); S. TSUDA, J. SATO u. K. TAHARA, *J. chem. Soc. Japan Pure chem. Sec.* **75**, 383 (1954); J. W. PHILIPPOW u. J. M. JEMELJANOW, *J. physik. Chem.* **31**, 896 (1957) [russ.].

¹¹⁾ E. BRINER u. M. RICCA, *C. R. Acad. Sci. Paris* **240**, 2470 (1955); A. E. ROWINSKI u. A. A. WLISSOWA, *Arbeiten des Allunionsinstituts für Energetik (Moskau)*, Ausgabe 61, 232 (1955). Werksunterlagen der Welsbach Corp. Philadelphia und der Argontox GmbH, Hamburg.

¹²⁾ R. WICHE, *Siemens-Zeitschrift* **17**, 327 (1937).

¹³⁾ H. BECKER, *Wiss. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern* **1**, 76 (1920).

Die einzelnen Ozonröhren sind hochspannungstechnisch günstig, kreisförmig in Aluminiumhalterungen angeordnet, die ein leichtes Aus-

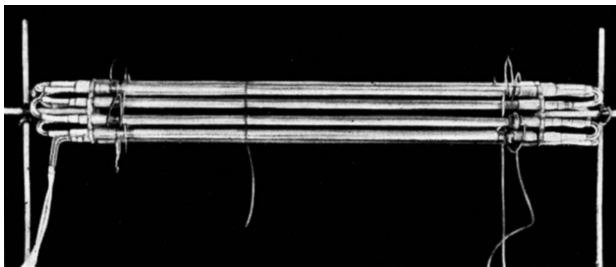


Abb. 1. Gesamtansicht des Ozongenerators

wecheln der Röhren ermöglichen. An diesen Halterungen kann der gesamte Ozonisator leicht in einem Abzug oder dergleichen aufgehängt werden.

Alle ozonführenden oder dem Ozon ausgesetzten Verbindungen sind aus PVC-Schläuchen gefertigt.

Weitere konstruktive Einzelheiten sind den Abb. 1 und 2 zu entnehmen. In Abb. 1 ist die Gesamtansicht des etwa 1,30 m langen Ozonisators wiedergegeben.

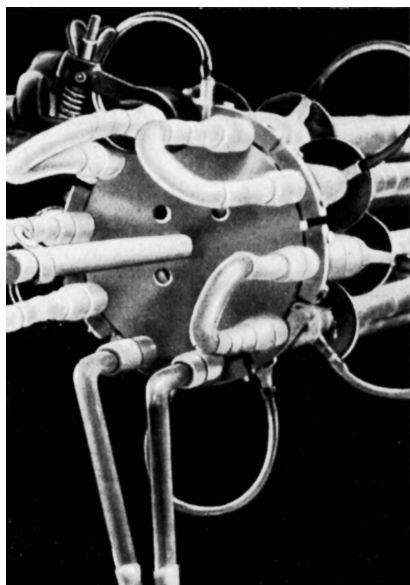


Abb. 2. Teilansicht des Ozongenerators

Ganz links im Bild ist der Kühlwasseranschluß, in der Mitte die Hochspannungszuführung, rechts die Sauerstoffzuleitung und die Ozonableitung zu erkennen.

Abb. 2 zeigt den Ozongenerator in Teilansicht von der Seite des Kühlwasseranschlusses her. Die verschiedenen PVC-Schlauch-Verbindungen sind hier deutlich zu sehen.

3. Arbeitsweise des Generators und Erfahrungen beim Betrieb

Der beschriebene Ozonisator ist sehr leistungsfähig und seine Konstruktion hat sich im mehrjährigen Betrieb bewährt. Es können mit ihm bei 60 l/h und etwa 15 kV O_3 -Konzentrationen bis zu 11 Vol.-% erreicht werden. Beim Hintereinanderschalten

der Ozonröhren bleibt die Ozonkonzentration bis zu relativ hohen Gasdurchsätzen (Gas-Strömungsgeschwindigkeiten) nahezu konstant;

bzw. sinkt bedeutend weniger ab, als das bei den üblichen Ozongeneratoren auf der Basis stiller Entladungen sonst der Fall ist. Aus der Abb. 3 ist zu ersehen, daß sich in dem Intervall von 30–240 l/h Gasdurchsatz die Ozonkonzentration bei verschiedenen Spannungen wenig ändert.

Wird die maximale Strömungsgeschwindigkeit von 240 l/h zugrunde gelegt, so ergibt sich eine Ozonisorleistung von 24 g O₃/h, und die Ausbeute pro kWh beträgt 20 g O₃.

In einer Reihe von Versuchen wurde der Einfluß des Trocknungsgrades des Sauerstoffes studiert. Wenn das Gas nicht trocken genug ist, tritt Ausbeuterückgang ein, der bei Einsatz von Luft merklicher ist als beim Sauerstoff. In ähnlicher Weise ist der Einfluß der Kühlung auf die Ozonausbeute untersucht worden. Während Schwankungen der Kühlwassertemperatur (etwa Winter- gegen Sommerbetrieb) keinen Einfluß haben, tritt gänzlich ohne Kühlung starke Erwärmung ein. Der Ozonisor erwärmt sich in weniger als 10 Minuten auf 60 °C und darüber, wobei es dann zu einem rapiden Abfall der Ozonkonzentration im Gas kommt.

Wichtigster Bestandteil eines Ozongenerators sind die einzelnen Ozonröhren. Es ist deshalb nur verständlich, wenn jede Verbesserung und Leistungssteigerung an einem Ozonapparat mit einer Verbesserung dieser Ozonröhren zu beginnen hat.

Nach der Anordnung der Dielektrika kann man prinzipiell zwei Arten von Ozonröhren unterscheiden:

Röhren mit einfachem Dielektrikum in der Anordnung Elektrode/Dielektrikum/Entladungsraum/Elektrode und Röhren mit Doppeldielektrikum in der Anordnung Elektrode/Dielektrikum/Entladungsraum/Dielektrikum/Elektrode. Die hierzu durchgeführten Versuche ergaben, daß Ozonröhren mit einem Doppeldielektrikum bei sonst gleichen Bedingungen weniger Ozon liefern als Ozonröhren mit einfachem Dielektrikum. Erst wenn man die Doppeldielektrika viel dünner ausführt, was sich nachteilig auf die mechanische Festigkeit des ganzen Generators auswirkt, gelingt es, die gleiche Ozonausbeute wie bei Verwendung eines einfachen Dielektrikums zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden in dem

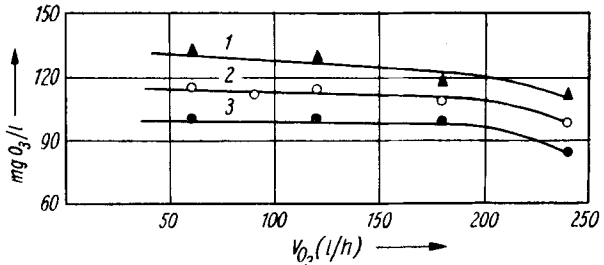


Abb. 3. Abhängigkeit der Ozonkonzentration (in mg O₃/l) vom Gasdurchsatz. 1 = bei 14,2 kV; 2 = bei 12,8 kV; 3 = bei 10,5 kV

hier beschriebenen Generator Ozonröhren mit einfachem Dielektrikum eingesetzt.

Wie bereits beschrieben, bestehen die Außenelektroden der Ozonröhren des Generators aus Aluminiumfolie, die auf die einzelnen als Dielektrika dienenden Glasrohre aufgewickelt wurde. Dabei ist es nicht ganz einfach, die erforderliche innige Verbindung zwischen Belag und Dielektrikum zu erreichen und es können unter Umständen Außenentladungen (zwischen Aluminiumfolie und Außenwand des Glasrohres) auftreten, die sich ungünstig auf die Ozonausbeute auswirken. Um diese Vermutung zu prüfen, sind Versuche durchgeführt worden, bei denen vergleichsweise Ozonröhren mit einem galvanisch aufgetragenen Kupferbelag eingesetzt wurden. Es stellte sich heraus, daß eine solche Röhre z. B. bei einer Sekundärspannung von 6,9 kV im Mittel 38,3 mg O_3/l liefert, gegenüber 34,8 mg O_3/l bei Verwendung von Aluminiumfolie als Außenelektrode. Bei höheren Spannungen wird diese Differenz geringer (z. B. gibt bei 10,6 kV eine Ozonröhre mit galvanischem Kupferüberzug 61,2 mg O_3/l und mit aufgewickelter Aluminiumfolie 58,8 mg O_3/l). Ein Unterschied in der Ozonausbeute ist also tatsächlich festzustellen, er ist jedoch nicht groß.

Für die Leistung einer Ozonröhre ist nicht zuletzt das richtige Verhältnis der Entladungsraumdimensionen und der Beschaffenheit des Dielektrikums von Bedeutung.

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Ozonausbeute verschiedener Ozonröhren von der Spannung aufgetragen. Die einzelnen, geprüften Röhren unterscheiden sich im Material des Dielektrikums, seiner Dicke und im Entladungsraumdurchmesser. Als Entladungsraumdurchmesser d wird der Durchmesser des ringzylindrischen Raumes zwischen Außenwand des

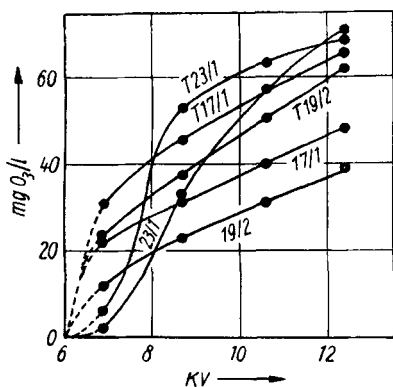


Abb. 4. Abhängigkeit der Ozonausbeute verschieden aufgebauter Ozonröhren von der Spannung

Kupferrohres und Innenwand des Dielektrikums bezeichnet. Die Ozonröhren sind alle mit einem Kupferrohr von 15 mm Außendurchmesser als Innenelektrode aufgebaut. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen den Innendurchmesser und die Wandstärke des als Dielektrikum dienenden Glasrohres in Millimetern. Es wurden zwei Glasarten untersucht: Jenaer Glas und Thüringer Glas (an den Kurven mit T versehen).

Zunächst ist zu erkennen, daß bei Verwendung von Thüringer Glas

als Dielektrikum höhere Ozonausbeuten erzielt werden. Ebenso klar geht aus Abb. 4 hervor, daß in jedem Falle mit zunehmender Dicke des Dielektrikums bei gleicher Spannung die Menge des erzeugten Ozons geringer wird. Diese Verringerung kann auch nicht durch entsprechendes Vergrößern des Entladungsraumdurchmessers d kompensiert werden, wie das z. B. der Vergleich der beiden Röhren mit einem Dielektrikum aus Jenaer Glas von 17 mm Innendurchmesser ($d = 1$ mm), 1 mm Wandstärke und 19 mm Innendurchmesser ($d = 2$ mm), 2 mm Wandstärke, zeigt.

Die günstigsten Werte im optimalen Spannungsbereich ergibt die Ozonröhre mit Dielektrikum aus Thüringer Glas von 1 mm Wandstärke und mit einem Entladungsraumdurchmesser von 4 mm (siehe die mit T 23/1 bezeichnete Kurve).

Herrn Dr. H. LINDE sei an dieser Stelle für die bereits vor einigen Jahren ergriffene Initiative zum Bau eines Ozongenerators herzlich gedankt.

Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft, Institut für Fettchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1960.