卷 | 首 | 语
FROM THE EDITOR

臭氧行业的机遇与挑战

□ 魏林生

7月24日，山东省生态环境厅发布《关于严格执行山东省大气污染物排放标准的通知》（鲁环发[2019]126号），其中第三条规定：“各类锅炉、炉窑等排放NO_X的设施，禁止新上经实践检验效果不满足要求的臭氧氧化脱硝技术设施。已采用臭氧氧化技术脱硝的，应于2020年11月1日前逐步完成脱硝技术改造，以满足排放要求。”

7月29日，中国环保机械行业协会臭氧专业委员会着手介入此事，在征得中国环保机械行业协会的支持和指导下，制定了应急预案，专委会秘书处积极搜集相关资料并撰写情况说明和公开信，协会通过多种途径与相关部门联系沟通，向山东省生态环境厅寄送《关于山东省生态环境厅鲁环发【2019】126号文件的有关内容提出异议的函》。与此同时，手机也被这一臭氧事件霸屏，反对抗议迭起，如《臭氧氧化脱硝惹了谁？》和《关于省生态环境厅以行政命令强制否定新技术路线的疑义》。

8月2日，山东省生态环境厅发布《关于对鲁环发【2019】126号文件的有关内容的情况公告》，明确了对第三条规定不再执行，强调了环保技术的使用和推广应由市场和标准决定。

此“禁令”从发布到取消仅9天，从我们提出异议仅3、4天时间，这一臭氧事件在短时间内得到较好反馈，臭氧专委会也将持续跟进。暂且不论我们是该感谢山东省生态环境厅积极响应民意，还是该痛批不深入调研就出台政策。这一事件对臭氧产业的伤害倒是实实在在的，给正在井喷的臭氧氧化脱硝技术当头一棒，应引起臭氧行业的足够重视和警醒。

如何能从自身出发避免此类事件再次发生？需深思！

臭氧近十多年的快速发展，得益于国家环保政策的不断出台和严格实施，得益于先进的臭氧应用技术的研发和推广，这些年臭氧的风口当属饮用水处理和烟气脱硝。要保证臭氧行业持续的快速发展，需持续地挖掘臭氧风口，同时实现从基础研究到技术开发再到工程应用的整合布局。不仅要从臭氧发生技术着力，而且还要从臭氧应用技术着力，更要从重点臭氧应用工程着力，避免因臭氧应用工程和运维的不完善、臭氧发生系统性能不高、臭氧应用领域挖掘不力等单个薄弱环节影响到整个臭氧产业。臭氧产业界尤其是龙头企业需扛起大旗。

此次臭氧事件的初步解决，是行业协会助力产业的典范。组织的作用和力量有目共睹无需赘言。臭氧界应更加紧密地围绕自己的组织臭氧专委会并支持各项工作，臭氧专委会也定当发挥更多积极作用，助力中国臭氧行业稳健发展。

征稿启事

尊敬的读者：

《臭氧产业》杂志是由中国环保机械行业协会臭氧专委会主办的臭氧领域专业期刊，旨在宣传贯彻国家有关臭氧产业的方针政策，加强行业之间的技术交流与合作，进一步促进我国臭氧产业的健康发展。杂志以季刊出版，并面向全体会员及各地方政府及环保相关部门免费赠阅。内容涉及市场动态、企业动态、技术交流、国际交流、产品展示等。

现面向各位读者征集臭氧相关稿件，以期达到经验交流、共同探讨、提供借鉴、促进行业发展的目的，来稿包括技术类、评论类、翻译类、应用类、质量控制类、市场类文稿均可。欢迎行业各界踊跃投稿。其中技术类、评论类、翻译类、应用类、质量控制类稿件一经刊用，本刊将向作者支付一定稿酬及杂志一册。

专刊同时将在中国臭氧技术网：http://www.china-ozone.net 上同期发布电子版刊物。欢迎大家踊跃报名

电子邮箱：

office@china-ozone.net

联系电话：

0532-84992398-820

010-68780110

目 录 | CONTENTS

卷首语

臭氧行业的机遇与挑战

行业要闻

中国环保机械行业协会第四届一次会员代表大会成功举办 …… 01

中国臭氧技术发展历程 …… 02

臭氧专委会主任魏林生受邀担任 SCI 期刊编委 …… 10

清华大学环境学院在废水深度处理臭氧高级氧化研究方面取得新进展 …… 10

市场纵横

市政污水污泥处理处置市场现状及市场前景分析……11

技术交流

臭氧脱硝的原理及技术优势……13

臭氧氧化技术处理印染废水研究进展……16

臭氧氧化脱硝技术研究进展……20

我国臭氧电极技术浅析及发展展望……31

紫外吸收法臭氧气体检测仪原理及设计……36

信息发布

《环保装备制造行业（污水治理）规范条件》企业名单（第一批）发布 …… 39

符合《环保装备制造业（污水治理）规范条件》企业名单（第一批）…40

符合《环保装备制造业（环境监测仪器）规范条件》企业名单（第一批）…… 42

工程案例

石家庄市桥东污水厂案例……43

石油石化废水处理案例……44

科研文献

基于臭氧前置氧化的新型喷淋散射技术同时脱硫脱硝实验研究……45

生物质循环流化床锅炉臭氧脱硝试验研究……52

中国环保机械行业协会第四届一次会员代表大会成功举办

□ 供稿：专委会秘书处

中国环保机械行业协会第四次会员代表大会于 2019 年 6 月 29 日在山东德州召开。自全国各地的近 300 名会员代表出席了会议。臭氧专委会主任魏林生及多家会员单位参加了此次换届大会。

大会听取并通过了中国环保机械行业协会王亦宁秘书长所作的《中国环保机械行业协会第三届理事会工作报告》；通过了《中国环保机械行业协会章程》（修改草案）、《中国环保机械行业协会会费管理办法》（修改草案）和《中国环保机械行业协会中长期发展规划（2019 年 –2025 年）》。

大会依据章程选举产生了中国环保机械行业协会第四届理事会，第四届理事会第一次会议审议通过了王亦宁为中国环保机械行业协会名誉会长，选举高翔、文剑平、宋七棣、罗如生为第四届理事会轮值会长；李叔彦、舒英钢、杭鑫、顾明华、张志刚、张福顺、姜桂廷、江奕、贾中华为副会长，于鸿立为秘书长，程寒飞为监事，申红杰、马殿旗为副秘书长。

大会对第三届理事会和秘书处工作给予高度评价，希望第四届理事会和秘书处认真学习贯彻党的“十九大”精神，以习近平新时代中国特色社会主义思想为指引，不忘初心，牢记使命，为不断开展人与自然和谐共生的生态文明建设，推动环保装备行业大繁荣、大发展而努力奋斗。







中国臭氧技术发展历程

（修订稿 & 征求意见稿）

□ 供稿：魏林生　张磊

中国臭氧技术走过了几十年的风雨历程，近十年来得到了快速的发展和进步，各项性能指标不断提升，应用领域不断拓展，市场需求量不断扩大，经历了从一个高峰到另一个高峰的过程。中国臭氧发展到今天，从国外垄断到现在国产设备几乎能完全替代，从小众市场发展到数十亿市场，从个别应用发展到现在 100 多个应用场合，实现了如今臭氧发生器产能世界第一、市场世界第一的良好局面，扎实地服务于我国经济建设和生态文明建设。

这些成就的取得是我国从事臭氧技术（包括臭氧发生技术和臭氧应用技术）研发和推广的几代人共同努力的结果。本文记录这些来之不易的点点滴滴，以此向为我国臭氧行业作出巨大贡献的专家学者和企业家们的坚守表达崇高敬意；同时，方便臭氧界同仁较全面了解我国臭氧技术的发展历程和现状，并激励我国新一代臭氧人继往开来。

一、解放前（启蒙期）

十九世纪初期，随着帝国主义的入侵，一些臭氧设备和技术被带到了中国，在某些水处理和空气杀菌等领域开始使用臭氧。

1928 年，英国人在天津建立“合记”蛋厂，开始利用臭氧对打蛋车间的空气进行消毒。

同年，白俄罗斯工程师设计选用德国西门子公司生产的 400Hz 中频臭氧发生器（配备了中频发电机），用于厦门南普陀自来水厂进行饮用水净化处理，作为来往外国轮船饮用补给水。该臭氧发生器采用外管玻璃管和铝合金电极。玻璃管厚度仅 1mm，加工精密。日本侵华战争爆发后于 1938 年停止使用。

在此期间通过国外臭氧设备进入中国，中国的技术人员开始认识和使用臭氧，但对臭氧产生技术及设备制造方面的研究还是空白。

二、六七十年代（萌芽期）

解放后的六十年代中末期，辽宁本溪轻化工研究所开始进行臭氧发生技术和臭氧应用于腐植酸处理的研究。上海轻工研究设计院对臭氧应用于洋茉莉醛生产进行研发，并成功地在上海香料二厂投产，利用臭氧取代重铬酸钾作为氧化剂，降低环境污染。1976 年天津香料厂引进日本尼普臭氧发生单元，但电耗较大，放电管易击穿。

在此期间，中国的一些院校及科研单位，在前人研究的基础上和借鉴国外臭氧发生器的经验成果，开展了相关研究工作，开创了我国对臭氧发生技术和设备制造技术研究的先河。

1973 年初，清华大学王占生，沈英鹏、张汉升等研制了卧式外置玻璃管系列臭氧发生器，相继在北京顺义环保厂、广东肇庆电子研究所及清华校内设

备仪器厂等单位投产。

1973 年，上海华东化工学院为解决将兴建的上海石油化工总厂的废水处理问题，在上海市环保办、科委的支持下成立上海市臭氧协作组，开展臭氧发生技术与应用的研究。华东化工学院为组长单位，参加人员有：魏兴义、张大年、吴生等；成员单位上海石化厂研究院，参加人员有：吴梁材、李士华、王雄等；成员单位上海轻工研究院，参加人员：付子龙；成员单位上海龙华刀具厂（上海环保设备厂前身），参加人员有：周为民、周新、许传；成员单位上海交通大学，参加人员：管喜康；其它参与单位还有上海玻璃厂、上海试剂五厂、上海香料二厂、上海第二印染厂、上海第二空压机厂、上海情报所、上海自来水公司、南市水厂等单位。以上单位和人员经过分工，分别对臭氧发生单元介电体、内涂层、变压器、脱水吸附剂、无油空压机、无热再生干燥机及臭氧在水中接触氧化塔等进行研究，并对石油化工厂废水、印染废水脱色、丙烯腈 / 腈纶生产废水、重油裂解废水、饮用水等进行臭氧处理的应用研究。

1974 年，张汉升与国家二机部二院、石油部炼油设计院合作研制成功变压吸附无热再生干燥器，臭氧系统的重要空气干燥处理设备达到设计、生产国产化水平。

1976 年后，北京环保所马世豪和胡正操工程师，参照了美国 Tii 公司资料研究外管为玻璃管介质，高压电极为不锈钢管的立式臭氧发生器，在北京玉渊潭环保厂投产并应用于包头自来水厂饮用水处理等工程。

以上三个单位或协作组对臭氧发生技术和设备制造技术的开拓性研究，是中国臭氧发生技术发展的基石，技术成果相继在一些生产企业应用，在北京、上海、泰兴等地建立了中国第一批专业的臭氧发生器生产企业。

上海环保设备厂在上海臭氧协作组小试和工业试验的基础上，1978 年由周为民负责具体工作，生产出臭氧发生器系列产品，并研制成功 1–2kg/h 的工频臭氧发生器。1979 年 9 月和 1980 年 10 月，由上海市科委和环保局组织，邀请了清华大学等有关专家召开了鉴定会。

1979 年 4 月上海交通大学管喜康老师与华东化工学院合作进行机械高压脉冲臭氧发生系统的研究，当时检测的空气源臭氧电耗仅为 8 ～ 10kw·h/kgO_3，该成果在日本高压电讨论会上受到与会专家的高度评价。

1979 年 12 月由华东化工学院研究、上海环保设备厂制造的车载式臭氧发生和废水、废气、饮用水制备多功能系统，应用于系统废水处理、常用消毒剂解毒和战时饮用水供应，合作单位有海军东海舰队、南京军区、防化研究院。

三、八九十年代（成长期）

1、臭氧发生技术方面

泰兴环保厂李爱成于 1980 年左右开始生产臭氧发生器及高速搅拌臭氧吸收机，技术上得到华东化工学院的支持，后又转让了清华大学技术同时生产两种类型的臭氧发生器，于 80 年代初也生产出了 1kg/h 的工频臭氧发生器。

在其后的二十多年中，国内化工、香料、饮用水处理及废水处理所需求的国产大产量臭氧发生器，基本上都由上海环保设备厂和泰兴环保厂来提供，这两家企业为中国臭氧行业的发展作出了较大的贡献。

1980 年 9 月本溪轻化工研究所研制陶瓷介质材料臭氧发生单元。河北邯郸 718 研究所、宁夏大学、清华大学等单位开发了“开式”臭氧发生器产品，并应用于蛋果蔬易腐食品防霉保鲜、食品加工杀菌净化等领域。

1981 年，李汉忠教授担任清华大学通力臭氧研究中心主任，与黄曼青、黄元生等人一起，在原有工频臭氧发生器技术的基础上，开发了小型的高频臭氧发生器，其中空气源 25g/h 高频臭氧发生器获得了国家科技奖励。

1981 年开始，清华大学设备仪器厂李汉忠、黄曼青、王淑玲等先后与环境系、自动化系合作组成研制小组，开发研制了板式高频逆变电源臭氧发生器系列产品，弥补了国家的高中频臭氧技术空白。其中 CN87107561X《脉冲型高频臭氧电源》是我国最早的臭氧电源发明专利，而 CN85200020《双面放电叠层臭氧放电室》则是我国第一个臭氧放电室专利。3g/h~200g/h 系列板式、管式高中频臭氧发生器产品分别获解放军科技进步二等奖、北京市高新技术产品等奖项，在导弹推进剂污水处理，化学战剂解毒等项目和食品加工贮藏防霉保鲜等领域进行了应用。此系列产品通过技术转让、产品推广等途径对臭氧技术行业的进步发展起到了推动作用。

1982 年和 1984 年，清华大学王占生，沈英鹏和张汉升等研制的 1kg/h 和 2kg/h 臭氧发生器分别进行了部、省级产品鉴定。该系列产品应用于北京东方红炼油厂废水处理、北京燕山石化饮用水车间、东北等地多所医院污水处理等领域。其中 80 年代中期燕山石化水厂 5×1kg/h 臭氧设备，利用臭氧—活性炭工艺对密云水库源水进行处理，一直运行到 2000 以后，这是当时使用国产臭氧设备发生量最大的水厂。

另外，上海海医所丁南瑚与上海导航仪器厂合作研制板式臭氧发生器，并应用于海军舰艇日常用水的消毒处理。上海香料二厂在上海市臭氧协作组支持下进行双水内冷中频臭氧发生单元的研究，中频电源由上海长江电器厂研制，并应用于香料的生产。

早期的臭氧检测技术除国外已有的碘量法外，在八十年代，北京劳动环保研究所杨存金高级工程师研制了半定量的靛蓝法检测管，山东滨州商检局的比色法，中科院环化所的库仑法，尤其是北京气体分析仪器厂的紫外吸收法，使我国臭氧检测当时达到世界水平，而且得以实现在线检测。

1994 年 4 月建设部颁布了两项臭氧相关标准，CJ/T 3028.1–1994《臭氧发生器》和 CJ/T 3028.2–1994《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》，于 1994 年 12 月 1 日开始实施，对臭氧发生的规范起到较大作用，直到 2010 年被新标准替代。

1994–1996 年，武汉大学牵头对电解臭氧发生技术进行了一些较有成效的研究工作，成功申报了发明专利“电解式臭氧发生装置（97122126.X）”，是电解臭氧发生技术发展过程中一个重要的里程碑。

1996 年清华大学通力臭氧研究中心李汉忠与黄曼青访问俄国莫斯科动力学院与全俄电工研究院，了解了搪瓷放电体技术。回来后，李汉忠与卓维韩教授（前清华大学电机系主任、高压专家）合带研究生，研发了中国第一支应用臭氧合成的搪瓷管。

1997 年深圳唐锋电器股份有限公司成功研发了电解法高浓度臭氧水机。随后浙江企业家潘栋梁先生从武汉大学有偿获得发明专利“电解式臭氧发生装置 97122126.X”的使用权，成立武汉康桥电器有限公司，开发电解臭氧相关产品，为电解臭氧产品的应用开发做出了有利贡献。

随着化工、香料、水处理、食品、医药等行业对臭氧认识不断提高，应用领域不断扩大，市场前景被人们看好，全国各地纷纷建立了一些臭氧设备生产企业，随着臭氧设备生产企业队伍不断扩大，臭氧行业也成立了自己的组织。九十年代末，臭氧行业活动频繁踊跃，1997 年北京电子报社举办全国性臭氧技术研讨会，1998 年 4 月消毒学会举办臭氧消毒技术研讨会，1998 年 8 月清华大学通力臭氧技术开发中心与《家用电器》杂志社等联合在济南举办为期五天的臭氧技术研讨班，此次会上 48 个单位和个人联合发起成立行业技术交流协作组织——臭氧技术信息服务网，推举李汉忠等人筹办实施。臭氧技术信息服务

网 1999 年开始工作，成立了理事会，发展网员近百个，李汉忠任主任。臭氧技术信息服务网编印国内外臭氧技术资料，为网员和用户提供国内外信息，加强行业交流协作与规范自律。臭氧行业每年举办一次年会，相互交流和学习。李汉忠教授为臭氧行业付出了大量的心血，作出了巨大的贡献。5 年来各会员单位在臭氧技术信息服务网的组织下，相互交流和学习，对中国臭氧技术的发展起到了巨大的推进作用。

2、臭氧应用技术方面

80 年代初上海环保设备厂为广州白云宾馆处理饮用水，还有南京炼油厂和上海周家渡自来水厂，这是国产臭氧发生器在国内最早应用臭氧处理饮用水的一批企业。

1980 年 8 月至 1981 年 3 月，武汉中南研究设计院王克强高工研究了臭氧处理医院废水技术，并在武汉职工医院建设了臭氧处理站。

1980 年华东化工学院研究了医院废水臭氧杀菌消毒技术，并在苏州结核病医院进行示范应用。1982 至 1983 年在福建永发铁路医院、南昌传染病医院、福州中医二院福州妇幼保健院、石家庄市 13 家医院、矿务局医院等全国几十家医院进行了推广应用。

华东化工学院与上海环保设备厂在臭氧应用方面的研究，取得了较多成果。新华医院和上海和平保健院的手术室臭氧杀菌消毒，上海沪西电影院臭氧空气净化，上海食品公司南货批发部干果类的臭氧防霉保鲜，上海蛋品公司龙华蛋库鸡蛋臭氧保鲜，以及华东化工学院与烟台罐头厂和张裕葡萄酒公司合作进行的鲜果和葡萄的臭氧保鲜应用。

80 年代初，华东理工大学与上海环保设备厂设计了臭氧 /UV 催化氧化技术设备与天水某单位合作应用于导弹发射废水的处理。天津军事医学研究所也进行相关的研究。

1983 年 6 月，中国海军医学研究所秦思昌、周凤贤等人进行臭氧处理有机磷农药污染水的试验，分别对含乐果、1605、敌敌畏三种废水进行臭氧处理，取得了非常理想的效果，三种农药的去除率都在 90% 以上。

1984 年北京田村山水厂引进了日本富士 2 台 5kg/h 空气源臭氧系统，处理水量 17 万 t/d；同年长辛店水厂也引进了 1 台 5kg/h 空气源臭氧系统，处理水量 10 万 t/d。这是我国自来水行业最早引进国外大型臭氧设备用于自来水深度处理的企业。

1986 年开始，清华大学原设备仪器厂在标准型高中频臭氧发生器的基础上研制开发了“开式”系列产品，在全国数十家大中型鸡蛋储藏单位做臭氧空气消毒、储藏防霉保鲜。

另外，国防科工委研究所张志仁研究了臭氧含硅废水处理。华东市政院邱填初进行臭氧处理毛纺废水的研究。在工业废水处理应用上，上海重型机器厂进行了煤气洗涤水催化臭氧处理应用。三机部进行了南昌飞机场含氰废水处理应用。此时臭氧—紫外、臭氧—催化氧化、臭氧—H_2O_2、臭氧 / Fenton 工艺在工业废水处理的研究也开始了。

自九十年开始，昆明自来水公司与瑞士苏黎士供水局合作开展了滇池水深度处理的研究工作，前后历时 4 年。1995 年，昆明市自来水公司决定以滇池为主要水源的第五自来水厂和第六自来水厂南分厂引进臭氧—生物活性炭深度处理工艺。1997 年 5 月，深度处理工艺在第六自来水厂南分厂投入运行，设备采用瑞士 OZONIA 公司 3 台 11kg/h 空气源臭氧发生器，日处理水量 10 万 m^3/d。北京田村山水厂、长辛店水厂和昆明市自来水公司第五、六自来水厂等企业应用臭氧深度处理，在我国自来水行业产生了巨大的影响，为我国今后自来水采用臭氧—活性炭深度处理提供了宝贵经验。

大庆石化公司水气厂采用嫩江水源生产饮用水，每年春夏交替季节出现水源水质高浊现象，1995 年通过水质化验检出 166 中有机物，其中 4 种为致癌物质。针对水质现状大庆石化公司采用了臭氧—活性炭深度处理工艺，处理水量 1500m^3/h，引进了法国 TRALIGAZ 公司 3 台 3kg/h 臭氧发生器。源水 COD 含量 3–6mg/L，浊度 3–5mg/L，经臭氧—活性炭处理后，COD<2.5mg/L，浊度 <1NTU，水质明显提高。

1997 年，天津市水产研究所与清华大学通力臭氧研究中心合作，由孙广明、李汉忠、李宝化、龚婉茹等人参与，进行臭氧对水产养殖水处理方面的研究。

八九十年代，随着矿泉水、纯净水臭氧消毒技术的推广应用，医药行业采用臭氧进行空气杀菌处理，以及小家用臭氧发生器的出现，对我国臭氧技术的发展和臭氧知识的宣传起到了巨大的推动作用。在上海、无锡展开全国臭氧处理矿泉水交流讨论会，盛况空前。

1984 年由北京环保所马世豪、清华大学沈英鹏等发起组织在北京温泉疗养院召开第一次全国臭氧技术讨论会。1986 年在清华大学召开第二次全国臭氧技术讨论会，并拟定成立全国臭氧协会，挂靠国家环境工程协会，但未获国家相关部门的批准。

1987 年华东化工学院徐春易教授参加第八届国际臭氧会议并担任分组主席，并发表了技术论文。国内参加者还有哈建工的王宝贞教授【有待进一步核实】。

早期介绍国外臭氧技术资料到我国的有：清华大学环境系译美国赖斯和内泽尔 1982 年合编的《臭氧技术及应用手册》（1991 年中国建筑工业出版社），清华大学环境系刘存礼教授译苏联谢甫钦柯和利蒙诺夫合编的《臭氧化法水处理工艺学》（1987 年清华大学出版社出版）。

四、2000—2019 年（壮大期）

1、臭氧发生技术方面

北京理工大学倪国年、眭英在多年对陶瓷片研究的基础上，2000 年拟订了《沿面放电陶瓷片的性能检测与验收标准》，2003 年改进了沿面放电陶瓷片钨电极镀镍的工艺。

自 2000 年前后，以浙江金华光源仪器厂和百特环保（烟台）科技有限公司为代表的企业逐渐发展成为国内外著名的电解臭氧发生器、高浓度臭氧水机专业制造商。

2001 年，青岛国林等企业开始对非玻璃放电体的研究。青岛国林经过一年多的时间研制成功了 DTA 非玻璃放电体、高压熔断器、可控硅中频电源、中频变压器等制造大型臭氧发生器的关键技术。自主研发的“GL–CF–G004A 型臭氧食品消毒机”、“200g/h 双冷却高频臭氧发生器”等产品被认定为“国家重点新产品”。

2002 年青岛国林研制成功国内首台 3kg/h 大型臭氧发生器，臭氧浓度 16mg/L，臭氧产量 3.1kg/h，电耗 17kWh/kgO_3。这是当时国产单机臭氧产量最大的设备，也是中国第一台大型中频臭氧发生器，打破了中国 30 多年来只能生产 2kg/h 级以下臭氧发生器的历史。

2003 年，济南三康臭氧科技公司刘勇总工对陶瓷介质材料进行试验和研究，其研制的微间隙陶瓷管式臭氧放电室，匹配相应的 IGBT 电源，氧气源臭氧浓度可达到 122mg/L，2004 年，实现了陶瓷管式臭氧发生器系列产品的定型。同期，清华大学材料科学与工程系马天、杨金龙等人也进行了相关的试验。

2003–2006 年青岛科脉科技有限公司张宽照做出 1 公斤板式臭氧发生器功能样机，于 2006 年被清华同方水务工程公司收购正式进入同方研发板式

臭氧发生器的时期，在密云建立了生产基地。板式臭氧发生器也开始进入自来水行业，在北京长辛店自来水有应用。同方水务工程公司改组后并入到同方环境。

2004 年青岛国林在国家建设部立项，研制国内首台单机产量最大的“20kg/h 大型臭氧发生器”并通过建设部科技成果鉴定，臭氧浓度 85.4mg/L，臭氧产量 21.5kg/h，电耗 7.9kWh/kgO_3，是当时国内单机产量最大的臭氧发生器，填补了我国大型臭氧发生器的制造空白，该产品各项性能指标均达到国际先进水平，被列为“2005 年国家火炬计划项目”。该产品主要应用方向为我国对臭氧需求量日益增长的自来水行业，替代进口产品。

2005 年中国工业经济联合会臭氧专业委员会正式成立，首任主任为李汉忠教授。该组织持续到 2009 年后解散。

2008 年青岛国林生产的国内首台“50kg/h 大型臭氧发生器”通过了建设部科技成果评估，臭氧浓度 127.6mg/L，臭氧产量 53.7kg/h，电耗 7.6kWh/kg。被科技部、国家环保局等部委联合认定为“国家重点新产品”，被列为“建设部行业推广计划项目”。

2009 年青岛国林实业有限公司联合清华大学环境科学与工程系、中国工业经济联合会臭氧专业委员会、青岛市臭氧应用工程技术研究中心、同方股份有限公司水务工程公司、江苏康尔臭氧有限公司、福建新大陆环保科技有限公司和济南三康环保科技有限公司制定了行业标准 CJ/T322–2010《水处理用臭氧发生器》。

2010 年江苏康尔自主成功研发 20kg/h 的搪瓷管式高频臭氧发生器，经住建部组织专家鉴定该产品技术达到国际先进水平，臭氧浓度 153.0mg/L，臭氧产量 22.0kg/h，电耗 9.0kWh/kgO_3。

2011 年济南三康成功自主研发 20kg/h 臭氧发生器，成为国内第三家有能力制造 20kg/h 臭氧发生器的企业。

2011 年青岛国林和新大陆环保分别承担水体污染控制与治理国家科技重大专项“饮用水安全保障技术体系研究与示范”主题下的“非玻璃介质大型臭氧发生器设备研制及其产业化”和“玻璃放电管大型臭氧发生器设备研制及其产业化”课题。

2011 年北京乾润开元环保科技有限公司张宽照对板式臭氧发生器的设计进行了进一步的优化，结构设计上实现了在地电极面放电，表面陶瓷化技术得到规模化应用和推广，单个板式臭氧发生器模块的臭氧产量最大可以到 1.2 公斤，单机组合最大产量 50 公斤臭氧系统在印染废水处理中得到应用，在自来水领域，在化工废水领域、在市政污水领域开始小规模化应用。在 2015 年被中国华贸收购，开始进入华贸的经营时代。

2011 年 12 月在新大陆环保水专项阶段成果汇报会上，以王占生教授为组长的共 11 人出具的专家咨询意见一致认为：新大陆研制的 130kg/h 大型臭氧发生器达到了国际先进水平。最高浓度为 296.3mg/L,额定运行浓度 154mg/L,电耗 7.38kWh/kgO_3，水温 24.8℃。2 套 130kg/h 大型臭氧发生器于 2012 年在陕西蒲城清洁能源化工有限公司烟气脱硝项目成功运用。

2011 年新大陆环保承担国家发改委资源节约和环境保护中央预算内投资备选项目“大型臭氧发生器装置产业化及其在高浓度有机废水治理中的应用（2011C0055）”。

2012 年 6 月青岛国林“大型（120kg/h）臭氧发生器的研制”项目通过住建部科技发展促进中心科技成果评估，在冷却水温度 25℃、臭氧浓度 150.2mg/L 条件下，臭氧产量为 121.2kg/h，电耗 6.8kWh/kgO_3，性能指标达到国际先进水平。

2012 年新大陆环保承担国家重大科技成果转化项目“100 公斤 / 小时以上高性能大型臭氧发生器研制及产业化”。

2012–2013 年江苏康尔与日本住友精密工业株式会社进行技术合作。

2013 年新大陆环保承担国家重点产业振兴和技术改造专项“玻璃放电管大型臭氧发生器设备生产项目”。

2014 年北京金大万翔环保科技有限公司成立对模块化板式臭氧发生器进行了研发和设计，单个模块单元臭氧产量可以达到 2.5kg/h，单机组合最大臭氧产量可以达到 150kg/h，150kg/h 板式臭氧发生系统在烟气脱硝项目进行了应用。金大万翔在宁波建立并投产了一条年产一万公斤板式臭氧发生器的生产线。板式臭氧发生器也开始大型化并进入自来水深度处理、烟气脱硝等领域。

2016 年青岛国林承担了国家重点研发计划“燃煤污染物（SO_2, NO_x, PM）一体化控制技术工程示范”项目”中的“基于前置臭氧氧化的 NO_x 与 SO_2 协同吸收技术”课题。

2017 年青岛国林承担水体污染控制与治理国家科技重大专项“城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准化”的子课题“大型臭氧发生器集成装备研发评估验证及标准化”。2017 年青岛国林环保科技股份有限公司联合清华大学环境学院、山东省城市供排水水质监测中心等单位起草了国家标准《水处理用臭氧发生器技术要求》，目前该标准已完成报批流程。

2018 年新大陆环保以第三单位荣获国家科技进步二等奖，“城市集中式再生水系统水质安全系统保障技术与应用”。其中主要创新性成果包括了：突破了臭氧 / 紫外线 / 氯消毒技术，大型臭氧发生器和大流量紫外线消毒设备制造技术，实现了大规模再生水系统高标准消毒。

2018 年 2 月，新大陆环保并入福建龙净环保股份有限公司（股票代码：600388），成为国内首家纳入上市公司运作的臭氧发生器及紫外消毒产品制造企业。

2018 年 11 月组建臭氧专业委员会，隶属于中国环保机械行业协会，首任主任为魏林生教授。

2019 年 6 月青岛国林环保科技股份有限公司成功 IPO，在深交所创业板上市（股票代码：300786），成为国际上第一家以臭氧技术研究、臭氧设备制造为主营业务的上市公司。

自 2005 年至今，以南昌大学资源环境与化工学院魏林生教授和浙江大学热能所王智化教授为代表的科研院所对臭氧发生机理也进行了深入研究，包括反应动力学特性、流光传播特性、能量转换和传热特性等，以及混合放电和脉冲放电等新型放电形式，取得了大量的卓有成效的研究成果，为臭氧发生器的技术指标进一步提升奠定了扎实基础。

在这一阶段国内也发展一批臭氧分析仪制造企业，如青岛朗科电子有限公司、淄博智普自动化科技有限公司，但臭氧分析仪的性能指标与国外品牌仍有不小差距。

（二）臭氧应用技术方面

2000 年以后，臭氧的应用全面开花，应用领域拓展到 100 多个应用场合，广泛应用于饮用水处理、污水处理、纸浆漂白、中间体合成、纺织脱色、香料合成、废旧轮胎处理、疾病治疗、仓储运输等等领域。尤其在水处理和烟气脱硝领域发展迅速。

清华大学环境与工程系王占生教授，多年来深入研究了给水深度处理技术—臭氧 + 生物活性炭技术，对我国今后自来水深度处理工艺指明了方向。2000 年以后，国内自来水行业应用臭氧—活性炭技术对饮用水进行深度处理，达到了前所未有的速度。江苏、上海、深圳、广州、杭州、嘉兴、常州、桐乡等地的自来水公司，纷纷采用臭氧—活性炭工艺。在这一时期，青岛国林 2008 年中标昆山自来水公司第三水厂 20kg/h 臭氧系统，打破了进口臭氧设备在市政

给水领域垄断的局面。从此，国产臭氧发生器开始进入自来水处理领域，至今已占有近半壁江山。青岛国林和新大陆环保等企业在这方面表现较为突出。

目前采用臭氧－生物活性炭深度处理工艺的水厂处理水量超过了 2000 万 m^3/d 以上，装备臭氧发生器超过 3000kg/h。在水源水质恶化状况没有得到明显好转的情况下，饮用水水质标准的提高将大力促进臭氧—活性炭深度处理及优化工艺的采用，该技术将会逐渐成为占绝对主流的饮用水深度处理技术。如果按 2020 年预计的 949 亿 m^3 用水量、每立方投加 3mg/L 臭氧、30% 备用量计算，共需要臭氧发生器 4.2 万 kg/h。另外，臭氧在高浓度工业废水、垃圾渗滤液等难处理的废水中的应用也将会是一个爆发点，相关的研究正在展开。2008 年起，青岛国林 10kg/h 臭氧发生器出口土耳其 MELTEM 公司化工氧化项目，2 台 6.5kg/h 出口加纳 P2W 公司金矿废水处理项目，国内大中型臭氧发生器开始走向国外水处理工程。

近年来，雾霾现象逐渐引发全民关注。相较于其他氧化方式，臭氧在烟气脱硝领域的独特工艺优势引起了环保相关行业的重视。臭氧低温脱硝工艺对国内臭氧发生器的快速发展起到了关键性的推动作用，拉动了臭氧发生器的市场需求，推动了国产大型臭氧发生器的技术革新。浙江大学王智化教授在国内首次提出臭氧脱硝，并进行了大量基础研究和应用研究，以及工程应用，该技术 2018 年获浙江省技术发明二等奖“活性分子臭氧氧化燃烧烟气多种污染物一体化脱除技术”。

2010 年，中石油四川石化在其 250 万 t/ 年重油催化裂化装置的烟气处理项目中，引进美国 LoTOx 低温氧化脱硝工艺，采用青岛国林 3 套 57kg/h 臭氧系统。自此，国内大型烟气脱硝项目开始采用臭氧氧化脱硝工艺，并逐步推广至燃煤锅炉、钢厂烧结机、焙烧炉、焦炉等领域的烟气脱硝处理。青岛国林、新大陆环保、济南三康等企业在本领域成功推广应用了百公斤级的臭氧发生器产品，国产臭氧发生器市场迅速扩大。截至 2018 年底，臭氧低温脱硝推动了国内数万公斤臭氧产能的需求。2015 年开始，臭氧脱硝技术也走出国外，新大陆环保中标了哈萨克斯坦阿特劳炼油厂项目的臭氧脱硝项目。臭氧发生器在本领域的应用,不仅为国内烟气治理作出了突出贡献，也为国产臭氧设备由量变到质变奠定了坚实基础，使国产臭氧设备厂商在目前国际最大的臭氧应用市场具备了绝对的话语权。

五、结束语

中国臭氧经历了六七十年的发展，从无到有，从有到大，臭氧设备主要性能指标已达到国际先进水平。在国家对环境保护日益重视的当下，臭氧正处于一个快速发展壮大阶段，随着环境保护标准和执行力度进一步增强，臭氧还将迎来更大的发展，前景广阔。另外，国际臭氧市场随着发展中国家的崛起也逐年增加，我国臭氧设备以优良的产品质量、显著的成本和服务优势，在国家“一带一路”政策的推动下，具有较大的国际竞争力，国际市场也将有较大所为，未来可期。接下来，中国臭氧将进入一个从大到强的过程，臭氧设备主要性能指标要达到和赶超国际领先水平，扩大占领国际高端市场。

致谢：在本文撰写的过程中，得到了魏兴义、李汉忠、王占生、周为民、黄曼青、丁香鹏、王东升、王承宝、姚向阳、刘新旺、胡松等人的大力支持，在此表示由衷的感谢！本文涉及单位众多且时间跨度大，难免挂一漏万，敬请诸位批评指正。

臭氧专委会主任魏林生受邀担任 SCI 期刊编委

□ 供稿：臭氧专委会秘书处

今年三月份，全球臭氧领域唯一的 SCI 期刊《Ozone：Science & Engineering》主编 Barry L. Loeb 邀请中国环保机械行业协会臭氧专业委员会主任魏林生教授担任期刊编委，任期将从本年度第三期期刊开始。

Barry L. Loeb 主编对魏林生教授给予了高度评价：“….feel that we have a need for someone with your broad experience in the field of ozone generation and discharge physics”。

清华大学环境学院在废水深度处理臭氧高级氧化研究方面取得新进展

□ 摘自北极星水处理网

6 月 18 日，清华大学环境学院张潇源课题组在环境领域权威期刊《环境科学技术》（Environmental Science & Technology）上发表题为《基于镍诱导碳－氧化铝复合骨架的高效臭氧催化剂：结构与性能研究》（Ni-induced C-Al2O3-framework (NiCAF) Supported Core-multishell Catalysts for Efficient Catalytic Ozonation: A Structure-to-performance Study）的研究论文，并被选为当期封面（Front Cover）。

我国是煤化工大国，近年来，以煤气化为代表的新型煤化工快速发展，但是煤化工废水存在处理难度大、难回用、费用高的难题，造成严重的环境压力。

为解决此难题，张潇源团队在国家重点研发计划项目、国家自然科学基金项目和环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项基金的经费支持下，多年潜心研究，构建碳铝复合载体金属催化剂，开发了高效稳定的臭氧催化剂制备和高级氧化技术，并开展长达 120 天的煤气化实际废水连续试验，取得了良好的出水效果，出水指标远优于国家标准，相较传统臭氧氧化提升 120% 的臭氧利用率，节约 75% 的运行能耗。该项研究解决了传统臭氧高级氧化技术性能和稳定性的问题，可为煤化工废水和其他同类工业废水的污染控制和回用提供了新的解决思路。

该文通讯作者为清华大学环境学院张潇源副教授，第一作者是环境学院博士后魏卡佳，其他作者还包括环境学院黄霞教授、梁鹏副教授、曹效鑫博士和硕士生顾婉聪。

市政污水污泥处理处置市场现状及市场前景分析

□ 来源：北极星水处理网

一、市政污水污泥处理处置规模分析

图表：2014–2018 年市政污水污泥处理处置规模



数据来源：中研普华产业研究院

二、市政污水污泥处理处置重点项目

1、山西省阳泉市污泥处理处置项目是生态环境部、省住建厅督办的重点项目，也是市政府 2018 年重点项目。项目位于郊区荫营镇下烟村山西河坡发电有限责任公司厂区内，建设规模为 200 吨 / 日，投资约 7500 万元，服务对象为阳泉市 2 座污水处理厂。项目利用河坡发电公司提供的饱和蒸汽、电源、水源等，采用蒸汽间接热干化工艺将污泥含水率降至约 30%，处理后的干化污泥送至电厂锅炉掺烧处置，不仅能够有效减少污染物排放，缓解当地污泥处置压力，实现污泥减量化、资源化、无害化，同时也能积极促进煤电行业低碳清洁发展，对改善城乡环境有重要作用。

2、江宁区城建集团开始打造污泥处理项目，将加工后的污泥作为水泥的生产原料，实现资源化利用，扭转了污水处理厂花钱“治污”的“困境”。该污泥处理项目投入使用后，每天可压滤污泥约 150 吨，不但能处理我区各污水处理厂产生的污泥，还可适当接受、处理市区污水厂的污泥。

在位于秦淮河畔的科学园污水处理厂内，各式污泥处理设备马力全开，经过脱水、压滤等工艺，污泥被压缩成一块块“泥饼”，等待统一运往水泥厂加工成建筑材料。从推进污水处理设施建设到开展中水回收利用和污泥资源化利用，坚持“靠山不费柴，近水不污流”的生态理念，江宁区巧算生态经济账，将污水“变废为宝”，打造了一条绿色的产业链。

2014 年，启动了城北污水处理厂二期扩建、开发区南区污水厂建设工程，并对城北污水处理厂一期进行升级改造。建成后，东山主城区和周边开发园区每天的污水处理能力将达到 37.5 万吨，可实现该范围内的城市生活污水和工业污水 100% 处理。与此同时，全域的污水处理整合工作也在推进中。据江宁区水务集团相关负责人介绍，目前，他们通过自建自营、委托运营和资产并入 3 种方式，“试水”全区污水处理工作统一管理、运作，打破各街道污水处理“各自为政”的旧格局，“整合后，责任主体更加明确，也便于发挥集团在污水处方面的专业优势，将先进的管理标准和运营理念注入到街道一级的污水处工作中去，实现江宁污水处理规模化运营。”

随着污水处理体系的完善，江宁区还积极探索水资源循环利用和污泥资源化利用，努力实现生态保护和经济发展“双赢”。据悉，自 2013 年起，各项中水回用工程相续立项。

目前，空港污水厂中水回用工程、高新园污水厂中水回用工程陆续进入调试运营阶段。未来，经过“再加工”的中水将会运用于园林绿化、道路保洁等领域，甚至连污水净化处理后遗留的“废弃”污泥也能带来经济效益。“污泥处理问题一直很让人头疼，一般做法是支付一定费用，把污泥送到发电厂做燃料，但实际的利用率并不高。”据介绍，2013 年，江宁区城建集团开始打造污泥处理项目，将加工后的污泥作为水泥的生产原料，实现资源化利用，扭转了污水处理厂花钱“治污”的“困境”。该污泥处理项目投入使用后，每天可压滤污泥约 150 吨，不但能处理我区各污水处理厂产生的污泥，还可适当接受、处理市区污水厂的污泥。

三、市政污水污泥处理处置技术分析

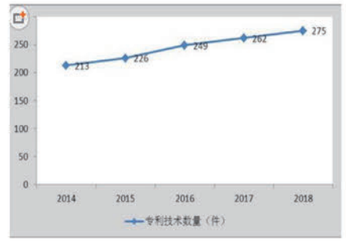
用于市政污水处理厂的污泥处理装置，包括脱水机构，所述脱水机构的底部设有排料管，排料管远离脱水机构的一侧下方安装有干燥机构，干燥机构包括长条形中空结构的干燥箱，干燥箱的两侧开设有与内部连通的通道，两组通道相互远离的一侧安装有两组与干燥箱固定连接的第一滚筒，两组第一滚筒相互靠近的一侧下方安装有与干燥箱底部固定连接的第二滚筒，第二滚筒的外圈套接有与第一滚筒活动套接的圆环形料带，干燥箱的内部靠近脱水机构的一侧焊接有与干燥箱底部内壁固定连接的接水槽，接水槽远离脱水机构的一侧上方沿干燥箱的长度方向安装有加热管，加热管远离接水槽的一侧安装有与干燥箱内壁固定连接的煅烧机构，煅烧机构远离加热管的一侧安装有沿干燥箱的长度方向安装有冷却管，脱水机构包括圆柱形中空结构的脱水箱，脱水箱的底部中间位置焊接有与其顶部固定连接的隔离套管，隔离套管的内部活动套接有转运管道，转运管道的顶部焊接有封盖板，封盖板的顶部焊接有与脱水箱顶部内壁活动套接的推杆，隔离套管的外圈沿其长度方向等距焊接有与脱水箱内侧壁固定连接的圆环形过滤板，过滤板的底部焊接有与隔离套管固定连接的圆环形引导板，且引导板的外圈与脱水箱内侧壁固定连接。

1、通过在脱水箱的内部设置的隔离套管、过滤板、引导板、转运管道、推杆、连接杆、调节杆、进料管道、第一堵塞板、排水管道、第二堵塞板、滑槽、拨动杆、第一通道、第二通道、隔板和第三通道，一方面实现了随调节杆的运动，实现对进料管道和排水管道的通断切换，实现污泥和过滤水的控制，另一方面实现了污泥的循环过滤脱水；

2、通过在干燥箱上设置的第一滚筒、过滤网、第二滚筒、料带、接水槽、加热管、煅烧机构和冷却管，实现对污泥的干燥、灭活操作、冷却操作、从而将污泥转换为洁净干爽的泥土。

该设计结构简单操作方便，利用脱水机构实现了污泥的连续性重复脱水操作，使污泥在进行处理的时候不间断的进行，提高了污泥的处理效果，减少污泥处理的设备投入成本，提高效益，之后对污泥进行干燥煅烧得到洁净的泥土。

图表：2014–2018 年新增市政污水污泥处理处置专利技术数量



数据来源：中研普华产业研究院

四、市政污水污泥处理处置市场前景

图表：2019–2025 年我国市政污水污泥处理处置市场规模预测



数据来源：中研普华产业研究院

臭氧脱硝的原理及技术优势

□ 陆方荣[1] 薛永明[1] 胡宏兴[2]

1. 苏州市江远热电有限责任公司; 2. 浙江北高峰环境工程有限公司

摘要：氮氧化物（NO_x）的排放是形成酸雨和破坏大气中活性分子层的重要原因之一，造成了严重的空气污染和环境破坏，本文介绍具有将臭氧等多种污染物一体化脱除功能的臭氧脱硝工艺原理，并对臭氧脱硝在污染控制方面的技术优势进行了比较分析。

关键词：臭氧脱硝；工艺原理；技术优势

1 臭氧脱硝工艺介绍

自 2000 年初，在岑可法院士的带领下，王智化教授团队首次提出了臭氧多种污染物一体化脱除新思路，臭氧是一类强氧化性物质，它可以将烟气 NO_x 中的不溶性 NO 氧化成可溶于水的 NO_2、N_2O_5 等高价氮氧化物，将零价汞氧化成可溶性二价汞 (Hg^{2+})，结合湿法吸收塔与 SO_2、HCl、HF 等可溶性酸性气体一同去除，表 1 为各价态污染物在水中的溶解度。

表 1　NO_x/Hg/SO_x 各价态物质在水中的溶解度（100g 水中溶解溶质克数）

物种	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
NO	0.00984	0.00618	0.0044	0.00324	0.00199	0
NO_2	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶
SO_2	22.83	11.29	5.41			
SO_3	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶
Hg	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
HgO		$5.2x10^{-3}$	溶于酸和碱			
$HgCl_2$	3.6	6.5	10.2	16.2	30	61.3
Hg_2Cl_2	0.00014	0.0002	0.0007			

注：<0.01 不溶，0.01 ~ 1 微溶，1 ~ 10 可溶，>10 易溶。

臭氧氧化多种污染物同时脱除基本原理如图 1 所示。可溶性污染物经湿法吸收塔吸收后生成的亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐产物经提纯浓缩结晶后，可做为工业原料出售，而溶液中 Hg^{2+} 经 Na_2S 处理生成稳定的 HgS 沉淀，从而避免吸收溶液中汞的二次污染。

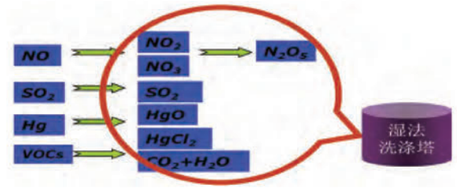


图 1　臭氧氧化主要反应式

整个臭氧氧化脱硝工程包括 VPSA 制氧系统（或液氧贮存系统）、臭氧发生系统、臭氧喷射、吸收系统、废液沉淀处理系统以及电气及控制系统组成（控制系统可并入到脱硫系统中），流程示意图如图 2 所示。

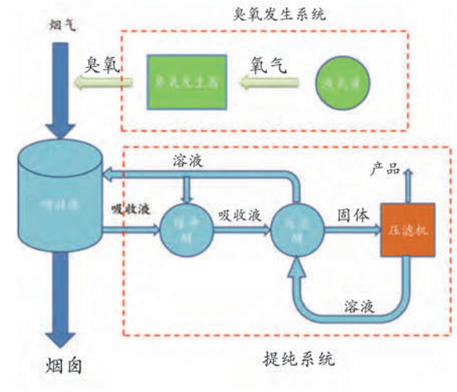


图 2　系统流程示意图

臭氧发生及烟道混合反应系统是整个工程最为关键的部分。臭氧发生系统利用介质阻挡放电法将高纯度氧气等离子体化继而生成臭氧，在专有臭氧喷嘴喷射下喷入特殊设计的烟道反应系统，与烟气进行迅速混合，实现 NO_x 等污染物的充分、快速氧化，满足 NO_x 等污染物在较高浓度下的脱除效率。

充分氧化后的烟气进入脱硫塔进行净化吸收，二氧化硫与氮氧化物同时吸收后生成硫酸盐、亚硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐等物质。

石膏浆液经脱水处理制成石膏后，进入亚硝酸盐 / 硝酸盐分离系统。对于亚硝酸盐，可加入熟石灰与亚硝酸钙反应生成沉淀，进行分离。系统由反应器、分离器及熟石灰粉仓等组成。复盐沉淀作为混凝土防冻、防腐添加剂出售。硝酸盐可通过蒸发结晶系统进行提纯，之后进行资源化利用。

臭氧深度一体化超低排放工艺与燃烧过程无关，适用于燃煤锅炉烟气、其他燃料烟气、垃圾焚烧烟气、水泥窑炉、玻璃窑炉、烧结机等各种烟气。区别于传统氨基脱硝，它对烧及设备运行过程无任何影响，不会引起类似氨泄漏的二次污染，仅针对低温烟气进行处理，实现 NO 和 Hg、二噁英等多种污染物的氧化吸收，真正实现多种污染物协同脱除，做到“一塔多脱”。臭氧与污染物的气相反应为均相反应，反应迅速，而且与固体颗粒物的反应不敏感，最高可达到 95% 以上的脱硝率，满足现在国家超低排放治理的要求。同时，调节灵活性大，可根据烟气中各污染物的浓度进行配比调节，减少不必要的消耗。

臭氧深度一体化超低排放工艺对现有锅炉改造部分较少，仅需在尾部烟道进行臭氧反应器的布置，其辅件的安装均为额外配备装置，对锅炉的运行几乎没有影响。改造停炉周期短。该工艺可与大部分燃煤电厂采用的湿法脱硫 WFGD 系统结合进行氧化产物的吸收。副产物亚硝酸盐、硝酸盐产物是一种潜在的资源，可实现硫氮的资源化综合利用，获得一定收益。

2 臭氧脱硝工艺的技术优势（见表 2）

相对于传统的 SCR、SNCR 脱硝工艺，臭氧脱硝在污染物控制方面有其优越性，以下为几个重要的技术优势。

（1）臭氧脱硝与燃烧过程无关，可以是燃煤烟气、垃圾焚烧烟气、工业窑炉、烧结机等各种烟气，对于不具备 SCR、SNCR 氨法脱硝条件的烟气同样有良好的适应性，只要有 <200℃以下的烟气条件和一定的停留时间。

表 2　常用后端脱硝技术对比

控制方式	脱硝原理	优缺点	应用特点
选择性非催化还原法（SNCR）	烟气温度在 850 ~ 950℃时，将氨、尿素等还原剂喷入烟气中与 NO_x 反应生成氮气和水	优点：占地面积小、投资少 缺点：在非 CFB 炉上只能达到 30% ~ 50% 的 NO_x 脱除率，运行不稳定，烟气温度要求高；单 SNCR 工艺无法满足超低排放要求；液氨在储运和运行过程中存在安全问题	仅适合循环流化床炉和一些工业炉窑上的脱硝；和其他脱硝技术联合使用
选择性催化还原法（SCR）	通过选择合适的催化剂，反应温度降低到适合实际使用的 320 ~ 400℃范围，还原剂（氨、尿素等）有选择性地与烟气中的 NO_x 反应以达到脱硝的效果	优点：脱除效率可达 90%；技术成熟，容易操作 缺点：建设投资大、运行费用高；催化剂投资费用较大，失效催化剂是危险废弃物；检修维护不方便，脱硝运行成本高；液氨在储运和运行过程中存在安全问题	世界上应用最多、最成熟的烟气脱硝技术之一；目前我国大型燃煤电厂控制 NO_x 污染的主要手段之一
臭氧脱硝技术	用强氧化剂把不可溶的低价态的氮氧化物氧化成可溶的高价态的氮氧化物，再把高价态的氮氧化物利用碱化吸收洗涤工艺清除掉	优点：烟气温度适应性好；不使用氨等还原剂，无氨逃逸；即使锅炉负荷不稳定，也能维持 90% 以上的清除率；同时处理重金属；可以配合同时实现脱硫；设备布置灵活，无需对锅炉等原设备改造 缺点：氮氧化物总量高时设备投资成本较高	适用各行业，NO_x 排放浓度高且不稳定工况；玻璃、水泥窑炉、化工、垃圾炉、等 NO_x 排放浓度高且大量灰分

（2）臭氧脱硝与湿法脱硫系统结合，实现多种污染物协同脱除，做到“一塔多脱”。

（3）臭氧脱硝的氧化有选择性，可根据烟气中各污染物的浓度进行配比调节，减少不必要的消耗。

（4）臭氧脱硫脱硝技术脱除效率高，可以达到 90% 以上的脱硫脱硝效率，同时，臭氧分解产物是氧气，不会引起类似氨泄漏的二次污染。

（5）改造部分较少，仅需在尾部烟道进行臭氧喷嘴的布置。其辅件的安装均为额外配备装置，对主机系统的运行几乎没有影响。

2014 起，浙江北高峰环境工程有限公司（以下称北高峰公司）与浙江大学热能工程研究所合作，采用活性分子多脱技术（暨臭氧脱硝技术）已在富阳中策清泉有限公司炭黑炉、杭州萧山经济技术开发区 100t/h+150t/h 流化床锅炉、恒盛能源集团有限公司 4×75t/h 流化床锅炉、浙江龙德环保热电有限公司 1#~5# 流化床锅炉、光大生物能源（如皋）有限公司 130t/h 生物质锅炉、洮南市热电有限责任公司 3#、4# 燃煤锅炉等多个烟气治理项目中取得成功应用，为我国燃煤锅炉的烟气超低排放提供了新的技术方案。

3 结 语

可以预见，作为一种全新的多污染物协同脱除超净排放技术，臭氧脱硝以其高效率、高适应性、无二次污染、改造建设便捷等优势成为一种完全不同于氨媒脱硝的新型污染物脱除技术。这种绿色清洁技术优势将随着环保市场推广逐步显现出来，是我国燃煤电厂超低排放中具有自主知识产权的一支重要技术成果。

臭氧氧化技术处理印染废水研究进展

□ 蔡文良　谢艳云
重庆水利电力职业技术学院

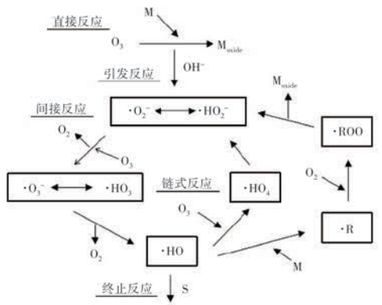
摘要：在介绍臭氧氧化技术处理印染废水原理的基础上，着重阐述了臭氧催化氧化、臭氧 - 超声、臭氧 - 紫外和臭氧 - 微电解联合技术处理印染废水的进展，并探讨了未来印染废水处理的研究方向。

关键词：印染废水；臭氧催化氧化；臭氧 - 超声；臭氧 - 紫外；臭氧 - 微电解

我国是纺织印染大国，由此产生的印染废水总量大、环境污染严重，制约着整个行业的持续发展[1]。印染过程中多使用苯系、萘系和联苯胺等化工原料，经过染色、印花等工序，与金属、盐类物质发生反应，导致印染废水成分复杂、色度高、难以降解。近年来，随着各种新型印染助剂的加入，更进一步加大了印染废水的处理难度，传统的处理方法，如物理法、生物法等已经难以满足需要[2]。臭氧氧化处理印染废水由于氧化性强、无二次污染、反应迅速等优点，受到普遍关注。臭氧氧化过程不会增加印染废水的总量，占地面积小，能够彻底降解有害有机物，过量的臭氧可以分解为氧气，不会造成新的污染[3]。本研究简要介绍了臭氧氧化处理印染废水的原理，重点阐述了当前臭氧氧化处理印染废水的新技术和新工艺的研究进展。

1 臭氧氧化的原理

在常温常压下，臭氧是一种无色带刺激性气味的气体，可溶于水并极易在水中自行分解为氧气。臭氧具有极强的氧化性，氧化还原电位为 2.08eV，可氧化分解大多数大分子有机污染物，反应后的产物为氧气，不会造成二次污染。臭氧降解印染废水中有机污染物的主要途径：（1）直接反应，臭氧直接氧化有机物；（2）间接反应，先产生中间产物羟基自由基，羟基自由基具有强氧化性，再与有机分子发生取代、加成和断键等反应，氧化降解有机污染物，最后生成小分子或直接矿化[4]。一般来说，当自由基反应被抑制时，臭氧氧化以直接氧化为主。直接氧化和间接氧化的反应途径[5]如下：



S—抑制剂；R—反应产物；M—污染物

2 臭氧氧化技术处理印染废水研究进展

臭氧氧化单独处理有机污染物时，直接氧化起主要作用，但直接氧化具有选择性且处理效果较差。因此，臭氧氧化一般需要引入其他强化手段，促进溶液产生更多的羟基自由基，这些强化手段包括加入催化剂、超声法、紫外和微电解等。

2.1 臭氧催化氧化

臭氧催化氧化是在催化剂作用下，臭氧在印染废水中快速分解，生成大量的羟基自由基，羟基自由基间接氧化印染废水中的有机污染物，达到降解目的。黎兆中等在臭氧反应柱中填充负载锰铁催化剂的陶粒，用于处理某印染工业园区的印染废水，初始进水 COD 和色度分别为 72.5mg/L 和 60 倍，30mg/L 臭氧处理 1h 后，出水 COD 和色度分别为 62.4mg/L 和 30 倍，COD 和色度去除率分别达到 13.9% 和 50%，与 40mg/L 臭氧的处理效果相当，印染废水处理成本有较大降低 [6]。郭春芳在 50mm×100mm 的玻璃柱状反应器中加入 MnO_2/γ–Al_2O_3 负载型催化剂，用于处理淄博某印染厂废水，原废水的 COD 为 90.80 mg/L，pH 为 6，当催化剂用量为 4.9g、反应 50min 后，出水 COD 为 22.82mg/L，COD 去除率达 74.87%[7]。影响臭氧催化氧化处理印染废水效果的因素通常有臭氧用量、催化剂种类及用量、曝气时间、曝气量和均匀程度、pH、温度、有机污染物浓度等。Konsowaa 等采用“臭氧 + 颗粒活性炭”工艺处理含直接染料戴绵丽红 CL–3B 的印染废水，研究臭氧浓度、pH、污染物浓度和臭氧空气流量对处理效果的影响，发现随着臭氧空气流量、pH 和臭氧浓度的增加，印染废水的脱色率增大，当印染废水的初始浓度增加时，脱色率减小 [8]。Kim 等研究了不同金属氧化物负载在氧化铝上对含苯废水的臭氧催化氧化，结果发现 Mn 氧化物催化剂具有更好的催化活性，其催化活性受 pH 影响较大 [9]。Moussavi 等利用 MgO/O_3 催化体系处理偶氮染料活性红 198 印染废水，与单独的臭氧处理相比，MgO/O_3 催化氧化能够加快活性红 198 的降解速率，加入 5g/LMgO 后，初始质量浓度为 200mg/L 的印染废水臭氧催化完全脱色只需要 9min，而臭氧单独氧化脱色需要 30min，说明加入催化体系大大提高了臭氧处理印染废水的能力 [10]。

2.2 臭氧 – 超声法

超声波可以促进臭氧的分解和传质，提高自由基和有机污染物的反应速率，从而提升降解效率。Lall 等利用臭氧 – 超声系统降解含蒽醌染料的废水，研究了染料浓度、超声功率、臭氧浓度、pH 和温度对降解效果的影响。结果发现，超声的引入提高了脱色效率，超声功率提高有利于提升降解速率，引入超声提高了气 – 液传质效率。臭氧 – 超声联合技术能有效地降解印染废水，主要归结于超声能促进有机污染物和羟基自由基之间的反应，加快有机污染物的降解 [11]。Zhang 等将低频超声和臭氧结合处理含甲基橙的印染废水，研究超声功率、臭氧浓度、臭氧流速、初始 pH 和碳酸钠等对印染废水脱色的影响，发现脱色率随超声功率、臭氧流速和臭氧浓度的增加而升高，而初始 pH 和碳酸钠不影响脱色率。研究还发现，低频超声提升脱色率主要是由于臭氧的直接氧化，而不是羟基自由基的氧化反应，此外，超声产生的热辐射作用也能促进甲基橙的降解 [12]。Destaillats 等采用 500kHz 超声 – 臭氧联合技术处理含偶氮苯和甲基橙的印染废水，相比单独的臭氧处理方式，TOC 去除率由 20% 上升到 80%，降解后的产物为饱和羧酸。单独利用超声工艺不容易降解苯醌和硝基苯，但是在超声 – 臭氧联合技术中可以快速矿化，降解产生不饱和副产物 [13]。Ince 等研究超声 – 臭氧联合工艺处理活性黑 5 的降解过程，发现在脱色和降解过程中，超声 – 臭氧表现出协同作用，相比单独的超声或臭氧处理技术，协同作用主要表现在超声加强了臭氧在废水中的传质作用以及为过量缺电子物质提供额外的分解途径 [14]。

2.3 臭氧 – 紫外技术

臭氧 – 紫外技术以臭氧为氧化剂，紫外光提供能量。臭氧在紫外光的作用下可产生具有强氧化性的羟基自由基，进一步降解污染物，从而提高臭氧氧化的效率。Peyton 等研究总结了臭氧 – 紫外技术产生羟基自由基的机理，臭氧与水在紫外光的照射下先产生 H_2O_2，H_2O_2 在紫外光的作用下进一步产生羟基自由基 [15]。Hsing 等利用臭氧 – 紫外技术处理含酸性染料的废水，40min 后完全脱色，50min 后 TOC 去除率达到 65% 以上 [16]。Lu 等对比了臭氧氧化、紫外光催化及臭氧 – 紫外联合技术处理含甲基橙印染废水的效果，发现 3 种处理方式的脱色率相差不大，而臭氧 – 紫外联合技术的 COD 去除率远远高于单独使用紫外光催化和臭氧氧化处理技术 [17]。任健等利用紫外 –TiO_2– 臭氧技术处理高浓度印染废水（色度 2 000~2 400 倍，COD=12 000~15 000 mg/L），当臭氧速率为 100L/h、用量为 200mg/L、水流量为 60L/h、TiO_2 用量为 0.6 g/L、pH=10.5、紫外功率为 580W 时，色度能够完全去除，COD 去除率超过 60%[18]。赵伟荣研究发现，臭氧 – 紫外氧化处理含 X–GRL 染料的印染废水，臭氧 – 紫外体系能产生更多的羟基自由基，处理效果强于单独的臭氧氧化，120min 后，TOC 去除率相比单独臭氧氧化提升了 44.2%[19]。

2.4 臭氧 – 微电解法

一般来说，臭氧氧化处理印染废水在碱性环境下效率更高，在反应过程中 pH 逐渐下降，臭氧氧化具有较高的脱色能力，但是有机物去除不彻底。微电解脱色能力较差，但对有机物去除能力强，适用酸性条件，反应中 pH 升高。两者结合可整体提高对印染废水的处理能力。Ruan 等将臭氧与微电解结合，当铁屑粒径为 0.9~2.0mm、铁与碳比例为 1∶2、臭氧加入量为 10 g/h、pH=9、RR2 染料质量浓度为 500mg/L 时，色度去除率达到 99%，COD 去除率达到 85%[20]。张先炳等利用臭氧 – 微电解工艺处理低浓度印染废水，研究了不同耦合方法对印染废水的处理效果，当臭氧流速为 1.0~1.5mg/(L•min) 时，在较宽的 pH 范围内均能达到较好的处理效果，pH=7~10 时处理废水的效果差异不大，TOC 去除率超过 55%[21]。董姣等研究了不同印染废水的臭氧 – 微电解工艺处理效果，结果表明，臭氧 – 微电解工艺对多种印染废水均具有良好的处理效果，色度去除率均超过 96.9%，COD 去除率为 40%~80%，其中对苯胺的处理效果最好，处理后的印染废水达到直接排放标准 [22]。

3 结 论

近年来，随着各种新型印染助剂的加入，单独的臭氧氧化技术已经很难综合处理印染废水，臭氧氧化结合催化剂、超声、紫外和微电解等手段可以有效提高臭氧氧化技术处理印染废水的效率。目前，我国的印染废水处理仍以满足最低排放要求为主，多种处理技术协同作用、分层次降解、废水处理回用将是今后印染废水处理的重要方向。

参考文献：

[1] 景 江，肖秀婵，周 筝，等 . 印染废水深度处理技术研究进展 [J]. 印染助剂 ,2018,35(6):8–12.

[2] 贾艳萍，姜 成，郭泽辉，等 . 印染废水深度处理及回用研究进展 [J]. 纺织学报 ,2017,38(8):172–180.

[3] 朱亚雄，李之鹏，王维业，等 .MnO_2–MgO/AC 催化剂对印染废水的臭氧催化氧化深度处理 [J]. 水处理技术 ,2017,43(11):121–123,128.

[4] ERDEMO LU S,AKSU S K,SAYILKAN F,et al.Photocatalytic degradation of congo red byhydrothermally synthesized nanocrystalline TiO_2 and identification of degradation products by LC–MS[J].Journal of Hazardous Materials,2008,155(3):469–476.

[5] 张 玉 . 臭氧在模拟印染废水处理中的应用研究 [D]. 大连 : 大连理工大学 ,2010.

[6] 黎兆中 , 汪晓军 . 臭氧催化氧化深度处理印染废水的效能与成本 [J]. 净水技术 ,2014,33(6):89-92,102.

[7] 郭春芳 . 催化臭氧氧化工艺深度处理印染废水 [J]. 工业水处理 ,2013,33(7):43-45.

[8] KONSOWAA A H,OSSMANB M E,CHEN Y S,et al.Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon[J].Journal of Hazardous Materials,2010,176:181-185.

[9] KIM S C.The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide[J].J.Hazard. Mater.,2002,91(1/2/3):285-299.

[10] MOUSSAVI G, MAHMOUDI M.Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals[J].Chemical Engineering Journal,2009,152(1):1-7.

[11] LALL R,MUTHARASAN R,SHAH YT,et al.Decolorization of the dye,reactive blue 19,using ozonation,ultrasound,and ultrasound-enhanced ozonation[J]. Water Environment Research,2003,75(2):171-179.

[12] ZHANG H,LV Y J,LIU F,et al.Degradation of C.I. acid orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor[J].Chemical Engineering Journ al,2008,138(1/2/3):231-238.

[13] DESTAILLATS H,COLUSSI A J,JOSEPH J M,et al.Synergistic effects of sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange[J].Journal of Physical Chemistry A,2000,104(39):8 930-8 935.

[14] INCE N H, TEZCANLI G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation[J].Dyes and Pigments, 2001, 49(3):144-153.

[15] PEYTON G R, GLAZE W H.Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3.photolysis of aqueous ozone[J].Environmental Science & Technology,1988,22(7):761-767.

[16] HSING H J,CHIANG P C,CHANG E E.The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes a comparative study[J].Journal of Hazardous Materials,2007,141(1):8-16.

[17] LV X F,MA H R,ZHANG Q,et al.Degradation of methyl orange by UV, O_3 and UV/O_3 systems: analysis of the degradation effects and mineralization mechanism[J].Research on Chemical Intermediates,2013,39(9):4 189-4 203.

[18] 任 健 , 马宏瑞 , 周 杰 , 等 . 不同高级氧化体系处理染料废水的效果研究 [J]. 水处理技术 ,2011,37(4):60-63.

[19] 赵伟荣 . 阳离子红 X-GRL 染料的 UV,O_3,O_3/UV 氧化处理研究 [D]. 杭州 : 浙江大学 ,2004.

[20] RUAN X C,LIU M Y,ZENG Q F,et al.Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal micro-electrolysis[J]. Separation& Purification Technology,2010,74(2):195-201.

[21] 张先炳 . 臭氧 / 微电解工艺处理活性偶氮染料废水的效能与作用机制 [D]. 哈尔滨 : 哈尔滨工业大学 ,2015:121-122.

[22] 董 姣 , 董文艺 , 张先炳 , 等 . 臭氧 / 微电解工艺对 8 种染料单独及混合配水的处理效能 [J]. 环境工程学报 ,2016,10(4):1 835-1 841.

臭氧氧化脱硝技术研究进展

□ 纪瑞军 [1,2], 徐文青 [1], 王健 [1], 严超宇 [2], 朱廷钰 [1]

1 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室

2 中国石油大学 (北京) 重质油国家重点实验室

摘要： 区别于还原法脱硝技术，臭氧氧化脱硝技术将 NO 氧化为易溶于水的 NO_2 和 N_2O_5 等，结合后续吸收工艺进行脱硝。臭氧氧化脱硝技术已经广泛应用于催化裂化、工业锅炉烟气 NO_x 排放控制。结合臭氧氧化技术的工艺特点及反应动力学，分析了复杂烟气组分中 NO 氧化的选择性，重点关注臭氧与 NO 摩尔比、反应温度和停留时间等关键工艺参数对氧化产物组成的影响。通过阐述湿法与半干法脱硫工艺中的硫硝协同吸收原理，分析吸收剂、吸收气体组成、添加剂等因素对吸收效率的影响。在此基础上，提出臭氧氧化脱硝技术研究中存在的不足以及此技术未来的发展前景。

关键词： 烟气；氮氧化物；氧化；吸收；脱硝

引 言

氮氧化物会造成环境污染，是形成酸雨和光化学烟雾等的主要污染物之一 [1]。我国工业固定源 NO_x 排放占 NO_x 排放总量的 70% 左右 [2]。目前工业烟气 NO_x 排放控制技术主要有选择性催化还原技术 (selective catalytic reduction, SCR) [3-4]、活性炭吸附技术 [5-7]。SCR 技术在燃煤锅炉烟气脱硝中具有广泛应用,该技术是在 300 ~ 400℃温度范围内，NH_3 和催化剂的共同作用下，将烟气中的 NO_x 还原成 N_2，脱硝效率一般在 85% 以上 [8-9]。活性炭吸附技术利用活性炭的吸附性能将 NO_x 吸附脱除，同时通入 NH_3 可使 NO_x 在活性炭表面发生催化还原反应生成 N_2。

烟气中 90% 以上的 NO_x 为 NO[10-12]，其在水中溶解度较低 (小于 0.1g/dm^3)，无法被脱硫系统有效吸收。与 NO 相比，NO_2 和 N_2O_5 在水中溶解度分别为 213g/dm^3 和 500g/dm^3，更容易被吸收 [13]。氧化吸收技术将难溶于水的 NO 氧化为高价态 NO_x，利用高价态 NO_x 易溶的特性，借助原有的 SO_2 吸收工艺脱硝。相比于 SCR 和活性炭吸附技术，氧化吸收技术能够利用已有设施，且不会存在脱硝效率随运行时间延长逐渐下降的问题。目前报道较多的氧化方法有非热等离子体氧化 [14]、电子束烟气处理 [15]、光催化 [16] 等以及使用 O_3、$NaClO_2$[17-20]、NaClO[21]、H_2O_2[12-26]、ClO_2[27] 和 $KMnO_4$[28] 等氧化剂直接氧化 NO。综合来看，O_3 具有低温条件下氧化效率高、氧化选择性强、氧化产物无二次污染的优点 [29]。因此，臭氧作为 NO_x 氧化剂的优势明显。

臭氧氧化吸收脱硝工艺中最著名的为 LoTO$_x$ 臭

氧氧化脱硝技术。此技术最早在 20 世纪 90 年代由林德 BOC 公司开发，之后与杜邦 BELCO 公司的 EDV 湿法洗涤脱硫技术结合形成 LoTO$_x$–EDV 技术，即臭氧氧化 – 湿法洗涤脱硝工艺[30]。目前 LoTO$_x$–EDV 技术已经在石油化工行业中大量应用。例如，中石油四川石化[31]、中石化金陵石化[32]、中石化齐鲁石化[33]和中石化扬子石化[34]等在（250 ~ 350）×10^4 t/a FCC 装置采用相同技术，处理烟气量为（25 ~ 50）×10^{4}m^3/h，出口氮氧化物浓度为 20 ~ 30mg/m^3，脱硝效率达到 90%。该脱硝技术的关键是采用 O_3 在温度较低的条件下将 NO_x 氧化为 N_2O_5，然后通过 EDV 洗涤装置实现 NO_x 的高效吸收[35]。

该技术应用于其他行业烟气处理时，可能存在的问题包括：（1）复杂的烟气成分中同时含有 SO_2、CO、H_2O 等多种物质，LoTO$_x$ 工艺在 60 ~ 70℃进行低温氧化，O_3 对 NO_x 氧化的选择性较强，随着工艺条件改变，氧化温度升高，需要重新分析氧化选择性；（2）不同价态的 NO_x 在脱硫系统中的吸收能力不同，需要研究不同工艺条件下氧化产物的分布组成规律；（3）NO_2 有一定的溶解度，但脱硫系统对 NO_2 的吸收效率明显低于 N_2O_5。因此，需要对 NO_x 的氧化和吸收过程进行详尽分析，得到不同影响因素的作用原理，从而提高吸收效率、降低运行成本。

本文主要针对臭氧氧化吸收脱硝技术进行综述，重点介绍 O_3 对 NO_x 的选择性氧化机制、氧化产物调控技术和硫硝高效协同吸收技术。分析 O_3 与烟气中多组分的反应动力学研究结果，O_3/NO 摩尔比、温度、停留时间对氧化效率及氧化产物的影响，湿法吸收和半干法吸收的原理以及吸收液种类、吸收气体组成、添加剂种类等因素对吸收效率的影响，总结控制和提高 NO_x 脱硝效率的途径。

1 复杂烟气组分中臭氧对 NO_x 的选择性氧化

臭氧具备强氧化性，能够快速地将 NO 氧化为 NO_2，但性质不稳定，有半衰期，且受热易分解。将臭氧应用在工业氧化脱硝之中，需要明确臭氧在不同工况条件下的分解率，避免臭氧分解过多。

臭氧作为氧化剂时需要适当的反应温度区间。例如在臭氧的热分解特性研究中[36]，在温度为 20℃时，在 10s 内 O_3 的分解率为 0.5%，温度为 150℃时，10s 内 O_3 的分解率为 20%，温度为 200℃时，1s 内 O_3 的分解率就达到 40%。因此为了提高 O_3 的利用率，反应温度低于 200℃被认为最适合应用于臭氧氧化脱硝，这一特性也决定了臭氧氧化脱硝技术的适用工艺为烟气温度低于 200℃的工况。

臭氧氧化工业烟气反应机理非常复杂，涉及多种物质的氧化反应，每种物质又有许多中间态反应和氧化产物的分解反应等。2006 年，Mok 等[37]得到 12 步臭氧氧化氮氧化物的反应机理，只涉及了其中几个主要反应。2006 年，Wang 等[38]通过数值模拟得到臭氧与氮氧化物的 65 步反应机理，但其中并没有涉及有关 NO_3 的反应，有研究表明 NO_3 不会稳定存在，然而在 NO_x 氧化过程中是关键的一环。由于 O_3 不仅可以氧化 NO_x，对烟气中其他成分可能也有一定的氧化作用，2007 年，Wei 等[39]提出了臭氧氧化多种污染物的动力学模型，其中包含 O_3 与 CO、Hg、H_2O、NO、NO_2、O_2、SO_2、H_2S 等多种物质的反应过程。2016 年，Wang 等[40]通过数值模拟补充了涉及 NO_3 的相关反应，完善了臭氧氧化 NO 的反应机理。以上反应机理的提出，基本囊括了臭氧氧化工业烟气涉及的所有反应。

表 1 列出了 O_3 氧化工业烟气过程中几个主要的基元反应，反应动力学参数取自美国标准研究 所 NIST（National Institute of Standards and Technology）数据库，其中反应速率常数为

$$k = AT^{b}exp(-E_a/RT)$$

表 1　反应动力学参数[39-41]

Reaction	A	b	E_a/(cal/mol)
$O_3+NO = NO_2+O_2$	8.43×10^{11}	0	2600
$O_3+NO_2 = NO_3+O_2$	8.40×10^{10}	0	4910
$NO_2+NO_3 = N_2O_5$	7.98×10^{17}	-3.9	0
$O_3+SO_2 = O_2+SO_3$	1.81×10^{12}	0	13910
$O_3+CO = O_2+CO_2$	6.02×10^{2}	0	0
$O_3+H_2O = O_2+H_2O_2$	6.62×10^{1}	0	0
$O_3+HCl = HOCl+O_2$	2.83	0	0

Note: 1cal=4.18 J.

通过反应动力学参数可以看出，O_3 氧化 NO_x 反应机理中 NO_2 的生成速率、N_2O_5 的生成速率都大于 O_3 氧化 NO_2 生成 NO_3 的速率，而且 O_3 氧化 NO_2 形成的 NO_3 很容易与 NO_2 结合生成 N_2O_5，因此 O_3 氧化 NO 的最终氧化产物为 NO_2 和 N_2O_5。

O_3 氧化 NO 的反应速率远大于 O_3 氧化 SO_2、CO、HCl 和 H_2O 等物质的反应速率，动力学参数反映出 O_3 对复杂烟气组分的氧化可能会表现出一定的选择性。

Sun 等[42]通过实验得到臭氧氧化 NO_x 和 SO_2 反应过程如图 1 所示。

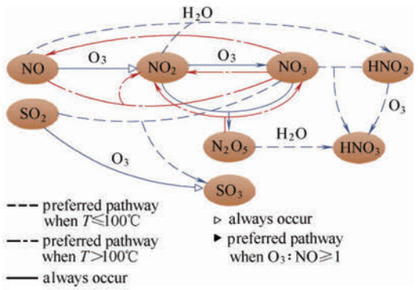


图 1　臭氧氧化 NO$_x$ 和 SO$_2$ 主要反应机理[42]

O_3/NO 摩尔比 <1 时发生的反应为

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$$

$$SO_2+O_3 \rightarrow SO_3+O_2$$

O_3/NO 摩尔比≥ 1 时发生的反应为

$$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$$

$$NO_2+NO_3 \rightarrow N_2O_5$$

O_3/NO 摩尔比≥ 1，反应温度≤ 100℃时发生的反应为

$$SO_2+NO_3 \rightarrow SO_3+NO_2$$

$$NO+NO_2+H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

$$N_2O_5+H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

$$NO_3+HNO_2 \rightarrow HNO_3+NO_2$$

$$HNO_2+O_3 \rightarrow HNO_3+O_2$$

O_3/NO 摩尔比≥ 1，反应温度 >100℃时发生的反应为

$$NO_3 \rightarrow NO+O_2$$

$$2NO_3 \rightarrow 2NO_2+O_2$$

$$N_2O_5 \rightarrow NO_2+NO_3$$

$$NO+NO_3 \rightarrow 2NO_2$$

LoTO$_x$ 工艺中反应温度为 60 ~ 70℃，此温度下无 SO_2 氧化问题，但是随着工艺条件改变，反应温度升高，O_3 氧化 SO_2 的反应速率也会相对提高。臭氧氧化 SO_2 不仅增加了 O_3 的消耗，而且氧化产物为 SO_3，易与烟气中的水分结合生成硫酸雾气溶胶，对设备具有腐蚀性且会在大气中形成细颗粒物（$PM_{2.5}$），加重雾霾污染。因此必须明确 SO_3 在 O_3 氧化 NO_x 过程中的形成规律。

目前关于臭氧氧化 NO_x 过程中对 SO_2 影响的研究较少，Zhang 等[43]和 Guo 等[44]认为在 80 ~ 100℃时，SO_2 氧化率特别小，反应温度达到 150℃时，SO_2 氧化率在 5% 左右。实验采用 Optima 7 烟气分析仪作为检测仪器，该仪器只能检测 SO_2，但无法检测 SO_3，导致检测结果存在缺陷。Sun 等[42]用红外光谱进行检测，实验结果如图 2 所示，在实验温度为 80℃时，对比了不同 O_3/SO_2 摩尔比条件下 SO_2 红外峰面积的变化量，发现 SO_2 的红外峰面积基本没变化，他们认为 SO_2 氧化率很小，产生的 SO_3 也很少。但他们并没有得到具体 SO_2 的氧化率

数值，认为 SO_2 基本不会被氧化，也没有实验数据证明 SO_3 的生成量。分析实验过程发现目前的研究中均是通过检测 SO_2 的减少量来判断 SO_2 氧化率，而没有直接检测到 SO_3 生成量。从以上实验结论可以看出，关于臭氧氧化 NO_x 过程中 SO_2 氧化率的研究尚不成熟，需要对此问题进行深入研究。

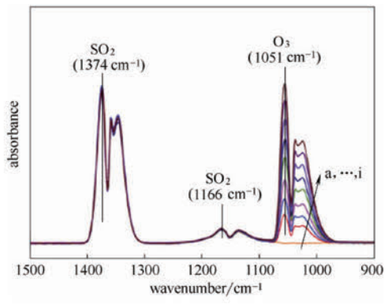


图 2 不同 O_3 /SO_2 摩尔比时 O_3 氧化 SO_2 的红外谱图 [42]

2 氧化产物组成的影响因素

O_3 与 NO 的反应过程较为复杂，氧化程度及氧化产物组成与反应条件密切相关。由于不同价态 NO_x 物理化学性质的差异，溶液更容易吸收高价态 NO_x。因此，为了实现吸收效率可调节，需要研究工艺参数对氧化产物组成的影响，其影响因素主要有：O_3/NO 摩尔比、反应温度、停留时间等。

2.1 O_3 /NO 摩尔比

Sun 等 [42] 通过红外检测反应温度为 80℃时，不同 O_3/NO 摩尔比条件下的氧化产物，发现当 O_3/NO 摩尔比 <1 时，NO 的氧化产物为 NO_2，且 NO 氧化效率随着 O_3/NO 摩尔比的增大而增大，当 O_3/NO 摩尔比 =1 时，NO 基本全部氧化为 NO_2，当 O_3/NO 摩尔比 >1 时，部分 NO_2 被氧化为 NO_3，NO_3 与 NO_2 反应生成 N_2O_5，但是由于 N_2O_5 性质不稳定，其生成和分解受到诸多因素影响。代绍凯等 [29]、Li 等 [45] 和 Lin 等 [46] 的实验结果均符合上述结论。Wang 等 [40] 通过动力学模拟得到相同的结论，模拟结果如图 3 所示，NO 在不同浓度时，均符合上述结论。

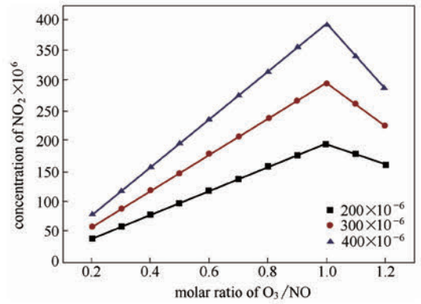


图 3 不同 O_3 /NO 摩尔比时 O_3 氧化 NO [40]

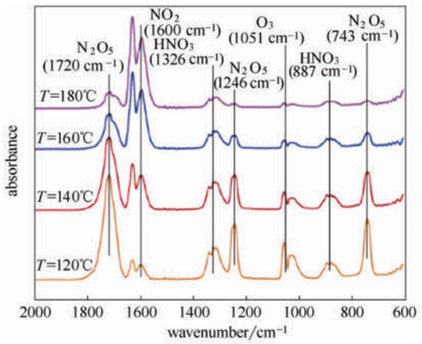


图 4 不同反应温度时 O_3 氧化 NO 的红外谱图 [42]

2.2 反应温度

臭氧的热分解特性表明，反应温度过高会明显造成臭氧分解，为减少臭氧自身损耗，合理的反应温度为低于 200℃时。在这个温度区间内，需要综合考虑氧化反应速率和氧化产物的分解程度。反应温度升高 NO_2 和 N_2O_5 生成速率会加快，缩短了平衡时间。O_3 与 NO 反应生成 NO_2 速率很快，而且 NO_2 性质稳定通常不会分解，因此反应温度对 NO_2 的生成影响不大。但 N_2O_5 却受热易分解，需要控制反应温度。Wang 等 [40] 在 O_3/NO 摩尔比为 1.75，停留时间为 5s 的条件下模拟了温度 N_2O_5 生成与分解的影响，发现温度超过 110℃时 N_2O_5 就会明显分解，180℃时 N_2O_5 基本分解完全。Lin 等 [46] 在 O_3/NO 摩尔比为 2，停留时间为 5s 的条件下进行氧化实验，发现反应温度低于60℃时反应速率较慢，温度区间为 60 ~ 80℃时 N_2O_5 生成量较多，超过 80℃后 N_2O_5 开始发生分解，150℃时基本分解完全。Sun 等 [42] 实验结果如图 4 所示，O_3/NO 摩尔比为 1.5 时，发现 N_2O_5 在温度超过 120℃时开始明显分解，分解产物为 NO_2，180℃时 N_2O_5 和 O_3 的红外峰消失，N_2O_5 分解完全。

Stamate 等 [47] 在研究反应温度的影响中考虑了水的作用，当反应体系中引入水之后，同一反应条件下 N_2O_5 的最佳生成温度由 80℃提高到了 100℃，转化率由 73.8% 提高到 85%。实验证明水的存在促进了 NO_2 向 N_2O_5 的转化，他们认为造成这种现象的原因是水滴对 N_2O_5 的捕集作用。

基于以上实验，可以发现 80 ~ 100℃是形成 N_2O_5 的最佳反应温度区间，反应温度低于 80℃时氧化反应速率较慢，反应温度超过 150℃时 O_3 和 N_2O_5 会发生分解。为了定向调控氧化产物，需要合理地控制氧化反应温度。

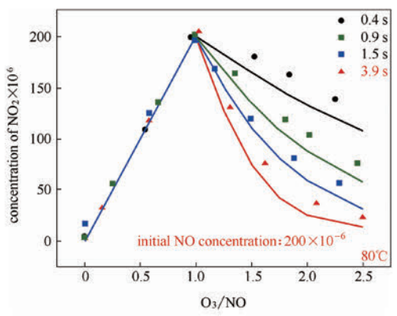


图 5 不同停留时间时 NO_2 浓度随 O_3 /NO 摩尔比的变化 [46]

2.3 停留时间

O_3 与 NO 生成 NO_2 的反应很快，100℃时 1 s 内即可达到反应平衡 [40]。Lin 等 [46] 的实验结果如图 5 所示，反应温度为 80℃，O_3/NO 摩尔比 <1，氧化产物为 NO_2，反应需要的停留时间少于 0.4 s，增加停留时间对 NO_2 的生成影响不大。Wang 等 [40] 模拟计算停留时间对生成 NO_2 的影响，发现反应温度为 100℃时，停留时间为 0.417s 时的氧化效率为 73.56%，停留时间为 1.25s 时的氧化效率达到 95.61%，继续增加停留时间对氧化效率的影响不明显。从前文中氧化机理可以看出形成 N_2O_5 的反应比形成 NO_2 的反应慢很多，Lin 等 [46] 的模拟计算结果如图 6 所示，也证明了这一结论，当 O_3/NO 摩尔比为 2 时，反应温度为 60℃时需要 5s 的停留时间 N_2O_5 生成量才能达到稳定，而反应温度为 80℃时则只需要 3s，温度升高会缩短平衡时间，但超过 100℃时 N_2O_5 就会明显发生分解。Wang 等 [40] 模拟计算研究停留时间对生成 N_2O_5 的影响，O_3/NO 摩尔比为 1.75 时，反应温度为 80℃时，随着停留时间增长，N_2O_5 生成量逐渐增加，但是 4 ~ 5s 后生成速率增加变缓慢。

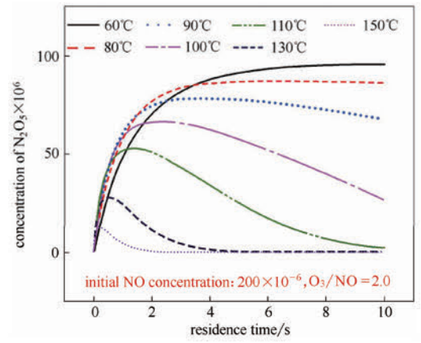


图 6 不同反应温度时 N_2O_5 浓度随停留时间的变化 [46]

通过以上研究可以看出 O_3 氧化 NO 生成 NO_2 的反应速率很快，氧化产物 NO_2 的化学性质比较稳定，不会受热分解。生成 N_2O_5 的反应速率则相对慢很多，且随着温度升高会发生分解，这也验证了氧化机理中限制 N_2O_5 生成的关键步骤为 NO_2 氧化生成 NO_3 的过程。

氧化产物调控技术研究中，影响氧化产物的主要因素是 O_3/NO 摩尔比、温度和停留时间。其中 O_3/NO 摩尔比决定了氧化产物种类，反应温度影响反应速率和氧化产物的存在状态，反应所需停留

时间则与 O_3/NO 摩尔比、反应温度有关。

3 脱硫系统中 NO_x 的吸收

不同价态的 NO_x 在溶液中吸收能力存在差异，相同价态的 NO_x 也会由于吸收条件的不同影响吸收效率。研究吸收技术的目的是得到不同影响因素的作用原理，形成硫硝高效吸收系统。

工业中常用的湿法脱硫工艺主要有石灰石－石膏法、氧化镁法、氨法和钠碱法等[48-50]。半干法脱硫工艺主要有循环流化床法（CFB）[51]、旋转喷雾干燥法（SDA）[52] 以及密相干塔法（DFA-FGD）[53-54] 等。不同的脱硫工艺其工艺参数差别较大，将氧化脱硝工艺应用于不同脱硫工艺中时，其影响脱硝效率的因素也存在差别。Jakubiak 等[55] 采用 NaOH 溶液单独吸收 NO_x，实验结果如图 7 所示，发现 NaOH 溶液对 NO_2 的吸收效率只有 25%，N_2O_5 吸收率可以达到 90% 以上，实验证明高价态 NO_x 更易被碱性吸收剂吸收，但是实际脱硝过程中并非仅对 N_2O_5 进行吸收，更多的是对 NO_2 进行吸收。目前实际工业应用的脱硫工艺中并无成熟的 NO_2 吸收技术，这意味着亟需提高脱硫工艺对 NO_2 的吸收效率。

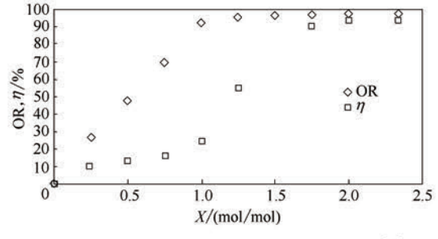


图 7 不同 O_3 /NO 摩尔比时 NO_x 的吸收效率[55]

3.1 湿法吸收 NO_x 研究

不同湿法脱硫工艺的区别主要是吸收剂种类不同，碱性吸收剂的作用原理是中和 NO_2 与 H_2O 反应形成的 H^+，促进 NO_2 与 H_2O 的反应。常用的碱性吸收剂有 $Ca(OH)_2$、NaOH、$Mg(OH)_2$ 和氨水等。结合工业中常用的吸收剂种类考虑，实验室主要针对 $Ca(OH)_2$、NaOH、$Mg(OH)_2$ 等作为吸收剂进行了研究，而氨法脱硫工艺吸收 NO_x 的研究非常少。

在碱性溶液中，NO_x 吸收过程发生的反应为

$$NO+NO_2+2OH^- \rightarrow 2NO_2^-+H_2O$$

$$2NO_2+2OH^- \rightarrow NO_2^-+NO_3^-+H_2O$$

$$N_2O_5+2OH^- \rightarrow 2NO_3^-+H_2O$$

N_2O_5 极易溶于水，很容易被吸收，因此，NO_x 吸收的难点主要集中在 NO_2 的吸收，NO_2 吸收的研究主要针对吸收剂种类、吸收气体组成以及添加剂等因素对 NO_2 吸收效率的影响。

Sun 等[56] 对比了 MgO、CaO 和 NaOH 三种吸收剂对 NO_2 的吸收效率，如图 8 所示，发现有 SO_2 存在时三种吸收剂对 NO_2 的吸收率均在 70% 左右。实验证明吸收剂种类对于 NO_2 吸收效率的影响不大，但是 SO_2 却对 NO_2 的吸收有很强的促进作用。

图 8 吸收剂种类对 NO_x 吸收效率的影响[56]

实际工程中主要应用碱性吸收剂，但研究中同样涉及还原性吸收剂。还原性吸收剂是利用 SO_3^{2-} 的还原性与 NO_2 发生氧化还原反应，达到脱除 NO_2 的目的。SO_2 促进 NO_2 吸收的作用原理与还原性吸收剂类似，利用脱硫产物 SO_3^{2-} 的还原性。

Guo 等[44] 采用氨溶液吸收 NO_x 和 SO_2 的混合气体，发现 NO_x 对 SO_2 吸收过程基本没有影响，但 SO_2 对 NO_x 吸收的促进效果明显。张相[57] 通过对比 Na_2SO_3、$Ca(OH)_2$ 和 $CaSO_3$ 三种吸收剂对 NO_2 的吸收效率的影响，发现 NO_2 的吸收效率随着 SO_3^{2-} 的浓度的增加而提高。Chen 等[58] 选择 Na_2SO_3 溶液作为 NO_2 的吸收剂，Gao 等[59] 则选用亚硫酸铵和亚硫酸氢钠溶液作为 NO_x 的吸收剂，均是由于 NO_2 会与溶液中的 SO_3^{2-} 和 HSO_3^{2-} 发生氧化还原反应。

SO_3^{2-} 促进 NO_2 吸收的原理为

$$2NO_2+SO_3^{2-}+H_2O \rightarrow 2NO_2^-+SO_3^{2-}+2H^+$$

当脱硫工艺 pH 为弱酸性的情况下，脱硫产物为 HSO_3^-，其与 NO_2 发生的反应为

$$2NO_2+HSO_3^{2-}+H_2O \rightarrow 2NO_2^-+SO_4^{2-}+3H^+$$

其中 NO_2^- 在溶液中性质不稳定，发生分解时又会有 NO 释放出来[60-62]。发生的反应为

$$3HNO_2 \rightleftharpoons 2NO+NO_3^-+H^++H_2O$$

NO 和 NO_2 在脱硫工艺中吸收效率较低，向吸收液中添加一定的化学物质促进 NO_2 的吸收成为一种可行的方案。Tang 等[63] 采用 $CaSO_3$ 作为吸收剂的原因是 SO_3^{2-} 可与 NO_2 反应促进 NO_2 吸收。向 $CaSO_3$ 吸收液中添加三种吸收剂 $MgSO_4$、Na_2SO_4 和 $MgCl_2$，实验结果如图 9 所示，对比三种添加剂对 NO_2 吸收的促进作用，发现 $MgSO_4$ 效果最好。

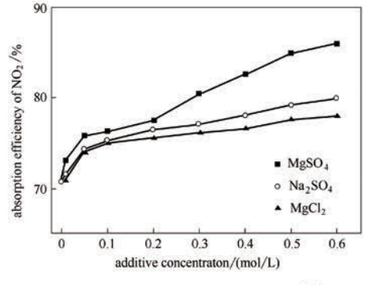


图 9 添加剂对 NO_2 吸收的影响[63]

因为 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 结合形成更加难溶的 $CaSO_4$，溶液中游离出更多的 SO_3^{2-} 与 NO_2 反应，而且 Mg^{2+} 与 SO_3^{2-} 会生成 $MgSO_3$ 离子对，同样对 NO_2 吸收有促进作用，实验证明 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 对 NO_2 吸收均有促进作用。Sun 等[64] 研究 $CaSO_3$ 溶液吸收 NO_2 的添加剂的影响，同样发现 $MgSO_4$ 的促进效果最明显。Wang 等[65] 通过对比不同添加剂对 $CaSO_3$ 浆液吸收 NO_2 效率的影响，发现促进效果依次为：阳离子，Fe^{2+}，$NH^+>Mn^{2+}$，$Fe^{3+}>Mg^{2+}$；阴离子，$SO_3^{2-}>SO_4^{2-}>Cl^-$。

向吸收液中添加金属阳离子会影响吸收产物的利用，因此 $CaSO_3$ 浆液吸收 NO_2 工艺中选择 $(NH_4)_2SO_4$ 作为添加剂是较好的选择，既能提高 NO_2 的吸收效率，又不会影响吸收产物的利用。

马强[66] 研究湿法喷淋过程中 I^- 对 NO_2 脱除的促进效果，发现 I^- 对 NO_2 的脱除有很强的促进作用，而且 I^- 可以抗烟气中氧气的氧化作用。孙承朗[67] 向镁基吸收液中添加抗氧化剂抗坏血酸（$C_6H_8O_6$，Vc）。王鸿等[68] 向氨溶液中添加抗氧化抑制剂 $S_2O_3^{2-}$，抑制液相中 SO_3^{2-} 的氧化，可以延缓 NO_2 脱除效率随 SO_3^{2-} 的氧化而降低。

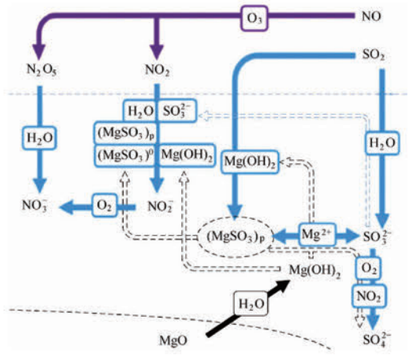


图 10 氧化镁浆液中 NO_x 和 SO_2 吸收机理[56]

湿法脱硫工艺的氧化脱硝原理如图 10 所示[56]，烟气中的 SO_2 与脱硫剂反应被脱除，脱硫产物为 SO_3^{2-}。烟气中的 NO 则被臭氧氧化成 NO_2 和 N_2O_5 等高价态 NO_x，N_2O_5 直接与 H_2O 反应生成 NO_3^-，而部分 NO_2 被 H_2O 吸收，其余的 NO_2 则与脱硫产物 SO_3^{2-} 发生氧化还原反应生成 NO_2^-，最终被氧化成 NO_3^-，达到脱除 NO_x 的目的。

3.2 半干法吸收 NO_x 研究

工业中常用的半干法脱硫工艺包括循环流化床法（CFB）、旋转喷雾干燥法（SDA）以及密相干塔法（DFA-FGD）等。目前工业中尚无针对半干法脱硫

工艺的氧化脱硝技术应用实例，实验室中利用半干法脱硫工艺进行氧化脱硝的研究也非常少。

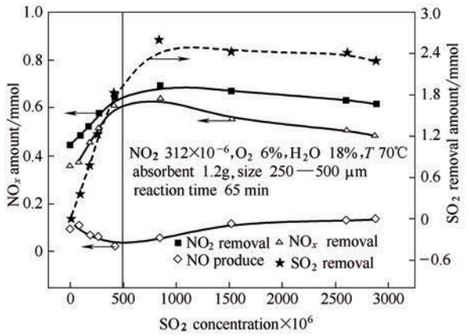


图 11 半干法吸收工艺中 SO_2 的促进作用 [69]

相比于湿法脱硫工艺的气－液两相反应，半干法脱硫则主要是气－液－固三相进行反应。由于半干法脱硫脱硫剂湿度较低，水在吸收剂颗粒表面形成一层液膜与气相中的 SO_2 和 NO_2 进行反应 [69]，因此在半干法脱硫工艺中脱硫剂湿度对脱硫脱硝效率起着至关重要的作用。Chen 等 [69-70] 采用固定床模拟半干法脱硫工艺，采用 $Ca(OH)_2$ 作为吸收剂吸收 NO_2 和 SO_2。研究表明 SO_2 对 NO_2 的吸收有着很强的促进作用（图 11），其促进作用原理与湿法吸收中 SO_2 的促进作用原理相同，是在吸收剂表面的液膜中形成 SO_3^{2-} 与 NO_2 发生氧化还原反应。相对湿度的影响则通过对比有无 SO_2 存在的条件下，相对湿度的大小对 NO_2 吸收效率的影响（图 12、图 13），发现相对湿度对 NO_2 的影响主要是在有 SO_2 的条件下实现的，相对湿度的增大会促进 NO_2 的吸收。他们认为主要是由于相对湿度的增加促进了 SO_2 的水解，增加了颗粒表面液膜中 SO_3^{2-} 浓度，促进了 NO_2 的吸收。基于以上实验，他们提出了半干法脱硫工艺吸收 NO_x 的作用原理，如图 14 所示。NO 被氧化为 NO_2 等高价态氧化物，在吸收剂表面的液膜中，部分 NO_2 直接被水吸收，还有一部分 NO_2 则是通过在液膜表面与脱硫产物 SO_3^{2-} 发生反应被吸收。

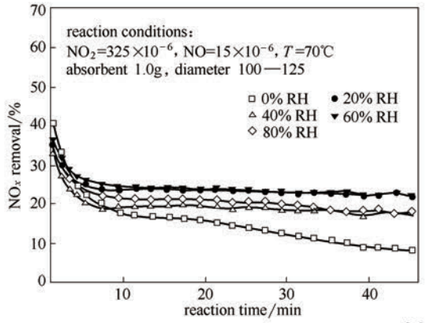


图 12 半干法吸收工艺中不含 SO_2 时含水量的影响 [69]

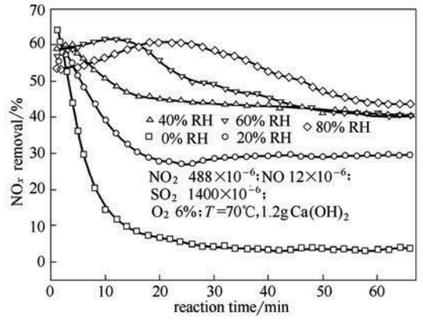


图 13 半干法吸收工艺中含有 SO_2 时含水量的影响 [69]

湿法和半干法脱硫工艺吸收 NO_x，会因为脱硫工艺、吸收产物、吸收剂种类和添加剂等工艺参数的不同，对 NO_x 吸收效率产生明显影响，因此研究 NO_x 吸收过程中多因素的耦合作用机理，增强脱硫系统的脱硝性能，具有重要的研究意义。

4 存在问题和未来发展前景

目前的研究中尚存不足，主要可以归纳为以下几个方面：（1）复杂烟气组分中，O_3 氧化 NO_x 过程中对 SO_2 氧化的影响不明确；（2）影响氧化产物组成的因素研究中，H_2O 对生成 N_2O_5 促进作用机理尚不明确；（3）半干法脱硫工艺吸收 NO_x 的相关研究太少，不能反映该工艺的特点。

总之，臭氧氧化脱硝技术的研究已经取得了较大突破，氧化吸收过程的反应机理以及氧化吸收效率的影响因素已经基本明晰，结合臭氧氧化吸收技术

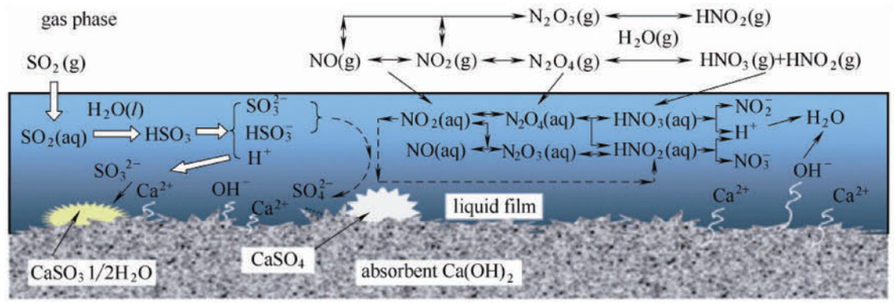


图 14 半干法吸收工艺中 NO_x 和 SO_2 的吸收机理 [69]

的工艺优势，其在工业应用中具有广阔的应用前景。

5 结论

本文主要介绍工业烟气氧化脱硝技术，重点分析各种工艺参数对氧化产物组成和吸收效率的影响。臭氧在复杂烟气组分中对 NO_x 的氧化具有选择性。O_3/NO 摩尔比、反应温度和停留时间会影响氧化产物的种类和组成。湿法脱硫工艺中 SO_2 和添加剂对 NO_2 的脱除有促进作用，尤其是脱硫产物 SO_3^{2-}，会与 NO_2 发生氧化还原反应，促进效果明显。半干法脱硫工艺中 NO_2 的脱除主要受水含量和 SO_2 的影响。

参考文献：

[1] 杨宗鑫，王兵，林孟雄，等．大气污染过程中氮氧化合物对大气的危害及防治 [J]. 内蒙古石油化工，2008,34(21):24-26.

[2] 甘丽娜．低温 V_2O_5-WO_3/TiO_2 脱硝催化剂开发与应用研究 [D]. 北京：中国科学院过程工程研究所，2016.

[3] BRUGGEMANN T C,KEIL F J.Theoretical investigation of the mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on H-form zeolites[J]. Journal of Physical Chemistry C,2008,115(112):17378-17387.

[4] LIU Q Y,LIU Z Y,LI C Y.Adsorption and activation of NH 3 during selective catalytic reduction of NO by NH 3 [J]. Chinese Journal of Catalysis,2006,27(7):636-646.

[5] REZAEI F,ROWNAGHI A A,MONJEZI S,et al.SO_x/NO_xremoval from flue gas streams by solid adsorbents:a review of current challenges and future directions[J].Energy & Fuels, 2015,29(9):5467-5486.

[6] ZHANG W J, RABIEI S, BAGREEV A,et al.Study of NO adsorption on activated carbons[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 83(1): 63-71.

[7] GUO Y Y, LI Y R, ZHU T Y, et al. Effects of concentration and adsorption product on the adsorption of SO 2 and NO on activated carbon[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(1): 360-366.

[8] TAO P, SUN M H, SONG C W, et al. Effects of V_2O_5 and WO_3 loadings on the catalytic performance of V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst for SCR of NO with NH_3[J]. Global Nest Journal, 2017, 19(1): 160-166.

[9] BARMAN S, PHILIP L. Integrated system for the treatment of oxides of nitrogen from flue gases[J]. Environmental Science & Technology,2006, 40(3): 1035-1041.

[10] 朱廷钰，刘青，李玉然，等．钢铁烧结烟气多污染物的排放特征及控制技术 [J]. 科技导报，2014, 32(33): 51-56.

[11] GÓMEZ-GARCIA M A, PITCHON V, KIENNEMANN A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials[J]. Environment International, 2005, 31(3):445-67.

[12] DURME J V, DEWULF J, LEYS C, et al. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: a review[J].Applied Catalysis B Environmental, 2008, 78(3/4): 324- 333.

[13] DORA J, GOSTOMCZYK A, JAKUBIAK M, et al. Parametric studies of the effectiveness of oxidation of NO by ozone[J]. Chemical and Process Engineering-inzynieria Chemiczna I Procesowa, 2009,30(4): 621-633.

[14] RAJANIKANTH B S, ROUT S. Studies on nitric oxide removal in simulated gas compositions under plasma-dielectric/catalytic discharges[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 74(3): 177-195.

[15] BASFAR A A, FAGEEHA O I, KUNNUMMAL N, et al. Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO_2 and NO_x from combustion of liquid fuels[J]. Fuel,2008, 87(8): 1446–1452.

[16] ISHIBAI Y, SATO J, AKITA S, et al. Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt–modified TiO_2 under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2007, 188(1): 106–111.

[17] DESHWAL B R, LEE S H, JUNG J H, et al. Study on the removal of NO_x from simulated flue gas using acidic $NaClO_2$ solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 33–38.

[18] BYUN Y C, HAMILTON I P, XU T, et al. Formation of chlorinated species through reaction of SO_2 with $NaClO_2$ powder and their role in the oxidation of NO and Hg^0 [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(13): 8052–8058.

[19] ZHAO Y, HAO R L, QI M. Integrative process of preoxidation and absorption for simultaneous removal of SO_2, NO and Hg^0 [J].Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 159–167.

[20] BYUN Y C, KO K B, CHO M, et al. Reaction pathways of NO oxidation by sodium chlorite powder[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(13): 5054–5059.

[21] 肖灵 , 程斌 , 莫建松 , 等 . 次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究 [J]. 环境科学学报 , 2011, 31(6): 1175–1180.

[22] LIU Y X, PANG J F, TANG A K, et al. A study on mass transfer—reaction kinetics of NO absorption by using UV/H 2 O 2 /NaOH process[J]. Fuel, 2013, 108(11): 254–260.

[23] LIU Y X, WANG Q, YIN Y S, et al. Advanced oxidation removal of NO and SO_2 from flue gas by using ultraviolet/H_2O_2 /NaOH process[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2014, 92(10):1907–1914.

[24] DING J, ZHONG Q, ZHANG S L. Catalytic efficiency of iron oxides in decomposition of H_2O_2 for simultaneous NO_x and SO_2 removal:effect of calcination temperature[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2014, 393(18): 222–231.

[25] LIU Y X, ZHANG J, SHENG C D. Experimental research on influencing factors of wet removal of NO from coal–fired flue gas by UV/H_2O_2 advanced oxidation process[J]. Science China Technological Sciences, 2010, 53(7): 1839–1846.

[26] LIU Y X, ZHANG J, SHENG C D. Kinetic model of NO removal from SO_2 –containing simulated flue gas by wet UV/H_2O_2 advanced oxidation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1):183–189.

[27] JIN D S, DESHWAL B R, PARK Y S, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO by wet scrubbing using aqueous chlorine dioxide solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/2/3):412–417.

[28] CHU H, CHIEN T W, LI S Y. Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $KMnO_4$ /NaOH solutions[J]. Science of the Total Environment, 2001, 275(1): 127–135.

[29] 代绍凯 , 徐文青 , 陶文亮 , 等 . 臭氧氧化法应用于燃煤烟气同时脱硫脱硝脱汞的实验研究 [J]. 环境工程 , 2014, 32(10): 85–89.

[30] 史瑞生 . BOC LoTO x /Belco EDV 系统用于控制催化裂化烟气 NO_x 排放 [J]. 炼油技术与工程 , 2003, 33(12): 17.

[31] 张杨 , 王瑞 , 王清和 , 等 . 湿法烟气脱硫脱硝技术在催化裂化装置上的应用 [J]. 石油石化节能与减排 , 2015, (6): 38–42.

[32] 陈忠基 . 催化裂化烟气脱硫脱硝技术的应用 [J]. 炼油技术与工程 ,2013, 43(9): 48–51.

[33] 赵锐铭 . 催化烟气脱硫脱硝技术的比选及应用[J]. 齐鲁石油化工 ,2016, 44(1): 76–79.

[34] 王明胜 . EDV 湿法烟气脱硫脱硝装置运行分析 [J]. 广东化工 , 2016,43(5): 150–151.

[35] 秦煜栋 . 催化裂化再生烟气处理技术的工业应用 [J]. 能源化工 ,2016, 37(3): 68–71.

[36] WANG Z H, ZHOU J H, ZHU Y Q, et al. Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: experimental results[J]. Fuel Processing Technology, 2007,88(8): 817–823.

[37] MOK Y S, LEE H J. Removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption–reduction technique[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(7): 591–597.

[38] WANG Z H, ZHOU J H, FAN J R, et al. Direct numerical simulation of ozone injection technology for NO_x control in flue gas[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6): 2432–2438.

[39] WEI L S, ZHOU J H, WANG Z H, et al. Kinetic modeling of homogeneous low–temperature multi–pollutant oxidation by ozone[J].Ozone Science & Engineering, 2007, 29(3): 207–214.

[40] WANG H Q, ZHOU K, SUN C L, et al. Numerical evaluation of the effectiveness of NO_2 and N_2O_5 generation during the NO ozonation process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 41(3): 51–58.

[41] 王智化 . 燃煤多种污染物一体化协同脱除机理及反应射流直接数值模拟 DNS 的研究 [D]. 杭州 : 浙江大学 , 2005.

[42] SUN C L, ZHAO N, ZHUANG Z K, et al. Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO_2 by ozone determined by in situ IR measurements[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274(12): 376–383.

[43] ZHANG J, ZHANG R, CHEN X, et al. Simultaneous removal of NO and SO_2 from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption[J].Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(15): 6450–6456.

[44] GUO S P, LV L, ZHANG J, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO_x with ammonia combined with gas–phase oxidation of NO using ozone[J]. Chem. Ind. & Chem. Eng. Q, 2015, 21(2): 305–310.

[45] LI B, ZHAO J Y, LU J F. Numerical study of the simultaneous oxidation of NO and SO_2 by ozone[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2015, 12(2): 1595–1611.

[46] LIN F W, WANG Z H, MA Q, et al. N_2O_5 formation mechanism during the ozone–based low–temperature oxidation deNO x process[J].Energy & Fuels, 2016, 30(6): 5101–5107.

[47] STAMATE E, CHEN W, JORGENSEN L, et al. IR and UV gas absorption measurements during NO_x reduction on an industrial natural gas fired power plant[J]. Fuel, 2010, 89(5): 978–985.

[48] 姜秀平 , 刘有智 . 湿法烟气脱硫技术研究进展 [J]. 应用化工 , 2013,42(3): 535–538.

[49] 武春锦 , 吕武华 , 梅毅 , 等 . 湿法烟气脱硫技术及运行经济性分析 [J]. 化工进展 , 2015, 34(12): 4368–4374.

[50] 左莉娜 , 贺前锋 , 刘德华 . 湿法烟气脱硫技术研究进展 [J]. 环境工程 , 2013, S1 (31): 412–416.

[51] 朱廷钰 , 叶猛 , 齐枫 , 等 . 钢铁烧结烟气多污染物协同控制技术及示范 [J]. 科技资讯 , 2016, 14(10): 166–167.

[52] 龙辉 , 吕安龙 . 旋转喷雾干燥法烟气脱硫工艺在 600MW 机组应用的可行性 [J]. 中国电力 , 2008, 41(4): 80–83.

[53] 张晓刚 , 宋存义 , 王亮 , 等 . 密相干塔技术在烧结烟气脱硫中的应用 [J]. 钢铁 , 2007, 42(7): 79–82.

[54] 张春霞 , 王海风 , 齐渊洪 . 烧结烟气污染物脱除的进展 [J]. 钢铁 ,2010, 45(12): 1–11.

[55] JAKUBIAK M P, KORDYLEWSKI N. Pilot–scale studies on NO_x removal from flue gas via NO ozonation and absorption into NaOH solution[J]. Chemical & Process Engineering, 2012, 33(3): 345–358.

[56] SUN C L, ZHAO N, WANG H Q, et al. Simultaneous absorption of NO_x and SO_2 using magnesia slurry combined with ozone oxidation[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(5): 3276–3283.

[57] 张相 . 臭氧结合钙基吸收多种污染物及副产物提纯的试验与机理研究 [D]. 杭州 : 浙江大学 , 2012.

[58] CHEN L K, LIN J W, YANG C L. Absorption of NO_2 in a packed tower with Na_2SO_3 aqueous solution[J]. Environmental Progress,2002, 21(4): 225–230.

[59] GAO X, DU Z, DING H L, et al. Effect of gas–liquid phase compositions on NO_2 and NO absorption into ammonium–sulfite and bisulfite solutions[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(8):1506–1512.

[60] SKALSKA K, MILLER J S, LEDALOWICZ S. Intensification of NO_x absorption process by means of ozone injection into exhaust gas stream[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification,2012, 61(4): 69–74.

[61] ZHANG X W, TONG H L, ZHANG H, et al. Nitrogen oxides absorption on calcium hydroxide at tow temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(11): 3827–3833.

[62] ZHENG C H, XU C R, ZHANG Y X, et al. Nitrogen oxide absorption and nitrite/nitrate formation in limestone slurry for WFGD system[J]. Applied Energy, 2014, 129(129): 187–194.

[63] TANG N, LIU Y, WANG H Q, et al. Enhanced absorption process of NO_2 in $CaSO_3$ slurry by the addition of $MgSO_4$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 145–149.

[64] SUN Y, MENG Y, GUO X Y, et al. Study of nitrogen oxide absorption in the calcium sulfite slurry[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2016, 18(4): 618–624.

[65] WANG Z H, ZHANG X, ZHOU Z J, et al. Effect of additive agents on the simultaneous absorption of NO_2 and SO_2 in the calcium sulfite slurry[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 5583–5589.

[66] 马强 . 烟气中多种污染物超低排放的活性分子氧化及一体化脱除机理研究 [D]. 杭州 : 浙江大学 , 2016.

[67] 孙承朗 . 燃煤工业锅炉臭氧氧化结合镁基湿法联合脱硫脱硝工艺研究 [D]. 杭州 : 浙江大学 , 2015.

[68] 王鸿 , 朱天乐 , 王美艳 . 气相组分对氨吸收同步脱除模拟烟气 SO_2 和 NO_x 的影响 [J]. 环境科学 , 2013, 34(1): 21–26.

[69] CHEN G Q, GAO J H, GAO J M, et al. Simultaneous removal of $SO_2$and NO_x by calcium hydroxide at low temperature: effect of SO_2 absorption on NO_2 removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(23): 12140–12147.

[70] CHEN G Q, GAO J H, WANG S, et al. Enhancement effects of gas components on NO removal by calcium hydroxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(3): 1450–1456.

我国臭氧电极技术浅析及发展展望

□ 青岛国林环保科技股份有限公司 王承宝

1、概 述

臭氧发生器在我国已广泛应用于市政给水、市政污水、工业废水、烟气脱硝、精细化工、泳池消毒、空间消毒、饮料食品等各行业，达到历史最高水平与规模。进入 21 世纪，我国大型臭氧设备制造技术快速发展，大型臭氧发生器制造及应用持续突破，各类产品逐步提升到国际先进水平。借助国家臭氧发生器产业化政策实施（图 1）及在水处理、烟气处理等方面的政策导向，以及庞大的臭氧应用规模的推动，中国臭氧市场已成为全球最大市场，早已令欧美日市场规模望尘莫及。



图 1“十二五”水专项“大型臭氧发生器设备研制及产业化”验收

2、介质阻挡放电技术介绍

臭氧制取技术主要有介质阻挡放电（DBD）法、电解法、紫外线法等，工业规模应用中的臭氧发生器大都采用 DBD 方法。DBD 技术进步快相对能耗较低，易于制造大产量的设备、实现臭氧的工业规模应用，是目前市场占有率最高、应用最广的臭氧制取技术。

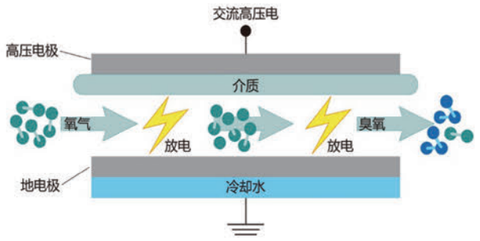


图 2 DBD 法形成臭氧的过程示意图

DBD 法的基本原理（上图：DBD 法形成臭氧的过程示意图）是将含氧气体通过由放电电极和绝缘介质（介电体）构成的放电间隙，当电极间施加的外部交流高压电场超过气体的击穿电压时，气体发生充分电离，从高压电场获得能量的电子与氧分子发生非弹性碰撞，电子把能量转移给氧分子，气体被激励后，发生电子雪崩，形成等离子体。当电子从放电电场获得的能量大于 8.4eV 时，氧分子开始分解、电离，产生的氧原子与氧分子结合最终形成臭氧。

DBD 臭氧发生单元中最重要的就是介电体。介电体材料电气性能包括击穿电压 kV/mm，介电常数 ε，介质损耗系数 tgδ 等，其中 tgδ 值对于放电过程中介电体热损耗，直接影响臭氧产率和电耗。介电体成形的精度性能也很重要，它决定了放电气隙精确并可减少到合理尺寸精度，为提高臭氧浓度提供保证。DBD 型臭氧发生单元技术是通过对高压放电等离子体物理参数的研究和试验，研发选择具有优良介电常数和导热性能的介质材料，设计、加工形成精密的电极结构，保证形成微小、均匀的放电间隙，并研究、设计与之匹配的高压电场参数，以上各项都是 DBD 的关键技术。

3、我国臭氧行业电极技术情况及分析

我国臭氧技术是从上个世纪 70 年代开始发展起来的，2000 年后我国臭氧技术快速发展、并逐步提升到国际先进水平，尤其是近 10 年我国臭氧技术飞速发展，臭氧发生与应用已经达到历史最高的水平与规模，中国臭氧市场成为世界上最大的臭氧市场。

在国家相关政策及住建部重大科技专项、“水专项”“大型臭氧发生器设备研制及其产业化”等课题实施及成果应用的指引及推动下，我国臭氧行业及技术获得了长足的发展，并形成了一定的相关标准及规范，但是也暴漏出很多需要解决的问题。

臭氧技术首先是高效率、低能耗、高可靠性臭氧放电管的研发。臭氧放电管是臭氧发生器的核心基础部件，由电极管、介质管等按专门结构技术制成，其中介质管的性能及加工精度最为关键。研发应定位于已有可实现的稳定可靠运行基础上的成熟技术，研究采用新材料、开发新结构技术，实现臭氧电耗指标等技术指标要求，同时应立足采用国产材料代替进口材料，提高臭氧发生器整体国产化率、降低设备成本。

3.1 材料及加工精度问题

放电管的材料、加工工艺、实现的加工精度等直接决定了放电管的性能。这首先在介质材料的电气性能、成型工艺、介质层均匀性、加工精度、安装定位精度等方面非常重要，在电极能实现的经济加工精度上也同样重要，同时还要考虑结合介质的成型来考虑电极的加工。应不断跟踪采用新材料、应用新技术，并持续改进、改善、提高。

国际主要品牌的设备主要分为这几类工艺技术：

A. 采用高精度的玻璃管为基础，配合电极加工及放电结构，比如 WEDECO（后文简称 A 型）；

B. 以高精度的电极为基础，在其上烧结介质层，比如 OZONIA（后文简称 B 型）；

C. 以高精度的玻璃管为基础，在其上实行镀膜技术，比如三菱 C 型（后文简称 C 型）；；

D. 以高精度的电极、介质管为基础，把介质管内衬在电极内，比如富士（后文简称 D 型）。

臭氧放电管的研究应该包括介质材料的选择研究、电极及结构的研究、介质成型及工艺的研究、放电单元结构的研究等。臭氧放电单元实际上是与电极形成一个电容，以上所有的研究和改进等都是在材料性能的基础为实现单个放电管的每个区域、多个放电管之间最均匀的电容值，最大限度降低单个放电管的各区域的电容差、多个臭氧放电管之间的电容差。由于技术的复杂性原因，国内臭氧技术多采用前两种，早些年多采用 B 型技术、近些年受玻璃管加工技术的提升促进各臭氧厂家多采用 A 型技术。

筛选优质的介质材料，其实也就是从玻璃、陶瓷、搪瓷等中根据电气参数的匹配选择，结合无碱玻璃、硅硼玻璃、石英玻璃、工业搪瓷、特种陶瓷等新材料在各行业的应用经验，研究、优化介质配方。采用 A 型技术的要侧重放电结构及加工精度，采用 B 型技术的更要侧重优化介质配方及提高烧结精度。关于介质优选、优化配方、提高烧结精度的详细内容，感兴趣的读者可进一步查阅“十二五”“水专项”“大型臭氧发生器设备研制及其产业化”项目中的相关资料，本处略。

考虑到企业相关专业的人才缺乏、仪器设备等科研投入较大且很可能几年的短时间内看不到可观

效果，相关研发工作可以考虑和一些专业的科研院所合作研究，或者同行业间进行一定程度的合作研究。

3.2 效率问题

臭氧产量与放电功率、气源、气体流速、温度、湿度等因素密切相关。在给定条件下臭氧产量的决定因素是放电功率(或平均功率),对于交流正弦供电，放电平均功率可按该式$P = 4C_dU_sf\ (U_o - \frac{(C_g+C_d)}{C_g}\ U_s)$：

式中：P—放电平均功率；C_d—介质等效电容；U_s—间隙发火电压；U_0—峰值驱动电压。在介质等效电容 C_d、间隙等效电容 C_g、间隙发火电压 U_s、工作频率 f 均一定时，在峰值驱动电压 U_0 作用下形成放电平均功率，臭氧发生器的放电平均功率越大，臭氧浓度和产量也会相应地提高。

从上式来看，想要提高臭氧产量就要提高放电功率、提高式中各参量；但各参量简单提高并不一定提高效率，因为各参量本身也是互相影响的，其中比较重要的就是介电常数。

按照传统臭氧放电理论，臭氧发生器应使用介电常数高的介质材料。介电常数又称电容率或相对电容率，表征电介质或绝缘材料电性能的一个重要数据，常用 ε 表示，它是指在同一电容器中用同一物质为电介质和真空时的电容的比值，表示电介质在电场中贮存静电能的相对能力。对于介电材料，介电常数愈大绝缘性愈好。而按照目前一些新的学术文献研究结果，介电常数是指物质保持电荷的能力，介电损耗是指由于物质的分散程度使能量损失的大小，理想的介电材料的这两项参数值较小。如从传统臭氧理论中放电功率公式中印证，实际上与介电常数关联的放电功率同时也是功耗，功耗低也代表指标的先进性需要，而且最终的功率、功耗是多个参数及条件影响的结果，而不仅仅是单一介电常数导致，因此要综合各个参量优选。

抛开复杂的材料性能参数本身对于放电造成的影响，要深度研究、提高在既定的加工精度条件下尽可能实现放电的均匀性，以及放电不均匀带来的效率影响。放电产生的废热导致电极和介质温度升高，介质温度升高后绝缘性能下降、导电性能增加。由于放电的不均匀性，在原先放电功率条件下放电剧烈的区域，放电更加剧烈、发热更严重；而原先不放电或放电较轻的区域越发不放电或更减轻放电；进一步的两极分化可能就会造成剧烈放电区域的介质管击穿。而容易放电、放电剧烈的区域恰恰又是气隙小、气阻大的区域，此局部产生的高浓度臭氧却不易顺着气流吹出，设备效率较低。

由于放电单元的不均匀性造成放电效率低，表现在不但是多管串并联后效率低就是单根管也很低。笔者之前有个粗浅、简单的经验，从“积灰”判断放电均匀性：由于原料气体多少有洁净度问题，放电过程会在放电管、电极上有“积灰”。放电单元工作一定时间后，较干净的区域是不放电、或放电轻微的，有灰的区域是放电的、积灰越严重的区域放电越剧烈。

还有一个方面就是快速导热问题。由于目前采用 DBD 方式的臭氧发生器约有 90% 电能消耗是废热，因此产品设计应把有利散热作为一个先决条件。由于作为电极的不锈钢、介质管、放电空间（气隙）都是热的不良导体，各结构都应在保证安全的基础上尽量减薄以利于传热并加强结构设计以利于传热。日本富士在不锈钢管内衬玻璃、采用双极水冷，该结构保证电极、介质管良好的散热，效率几乎是各国际品牌中最高的（同样产量规格臭氧发生器，放电面积最小。其臭氧发生室比较大是因为空间利用率较低）。

所以，效率问题的根本是既要提高介电常数，又要降低介质损耗，还要将已有的发热量快速传递出。

3.3 可靠性问题

“十二五”“水专项”“大型臭氧发生器设备研制及其产业化”项目针对当时国内臭氧行业的实际情况，提出研制高可靠性的 10–50kg/h 中高频大型臭氧发生器，通过臭氧系统的优化设计与配置，推动臭氧系统配套设备国产化、专业化，提升臭氧系统运行的稳定性，推动臭氧系统在我国饮用水深度处理行业的应用，为我国饮用水处理提供安全保障。要求研制单机臭氧产量 10–50kg/h 的大型系列臭氧发生器，实现氧气源浓度 180mg/L，电耗≤ 11kWh/kg（冷却水温度 25℃）；空气源浓度 30mg/L，电耗≤ 15kWh/kg（冷却水温度 25℃），实现国产臭氧设备长期稳定、安全运行；开发具有自主知识产权的放电管。使用寿命大于 10 年，故障率达到或优于国外设备水平，返修率 <0.5%。

《水处理用臭氧发生器》CJ/T322–2010 已在 2010 年 6 月发布实施，2014 年，“非玻璃介质大型臭氧发生器设备研制及其产业化”课题通过了国家住建部水专项管理办公室验收，对于臭氧发生器的设计、制造、检验、验收等的规范及质量提升起到了积极的推动作用。但是臭氧发生器在稳定性、可靠性上仍待进一步提高，部分臭氧发生器在运行负荷不足时已暴露出不少问题，具体表现在：开机负荷不能满足、产量浓度指标不足、产量浓度指标在运行中衰减、放电管损坏等，另外还有行业恶性竞争、虚假宣传等行业不自律的行为，有待通过标准、臭氧专委会进一步改善。

3.4 持续研究及积累成果

用测试结果来明确下一步目标和方向。包括对放电单元技术指标的测试以及对放电管的测试。确立测试的规范及要求，把各数据按照科学的方法重新测试，逐渐积累同期参数，采用科学方法对数据进行分析，并由专业的人员、采用专业仪器进行。

考虑到国内臭氧企业规模普遍较小，资金及技术力量偏弱，与基础研究相关研究及试验可以考虑和一些专业的科研院所合作，或委托给专业的机构进行，比如对材料的研究。如有可能，可考虑同行业间进行一定程度的合作，或进行一定程度的研究数据共享。

4 新国标的相关要求对国内臭氧技术的推进作用

《水处理用臭氧发生器》CJ/T322–2010 是臭氧发生器设计、生产及检验的标准，自 2010 年 6 月 1 日开始实施以来，对于臭氧发生器的设计、制造、检验、验收等的规范及质量提升起到了积极的推动作用，但限于当时行业的整体产品技术水平，原标准在技术指标、结构、安全、电源装置、谐波治理、噪声控制等方面已整体落后于目前的技术发展水平，已由青岛国林环保科技股份有限公司负责在其基础上主编臭氧发生器国家标准《水处理用臭氧发生器技术要求》，该标准现已基本完成。

《水处理用臭氧发生器技术要求》明确提出可靠性要求内容：

1）臭氧发生器主体器件寿命应大于 15 年；

2）臭氧发生器在额定功率下连续运行满 1 年时，额定技术指标下降不应超过 5%，臭氧发生单元击穿率不应超过 0.5%。

《水处理用臭氧发生器技术要求》明确提出技术指标先进性内容：

氧气源浓度取 150g/m^3、180g/m^3，对应电耗分别≤ 10、12kW·h/kg；空气源浓度取 25g/m^3，对应电耗≤ 17kW·h/kg。

同时，标准还增加了当冷却水温度不同于额定进水温度时，臭氧产量应按产品“臭氧产量——冷却水温度特性曲线”修正说明的要求。

《水处理用臭氧发生器技术要求》标准对实现统一、科学的评判规则和评价方法，进一步提高设备制造水平、应用水平，明确臭氧行业先进设备的发展要求和发展方向；鼓励设备生产企业通过技术创新和集成创新，提高设备各项性能参数产品性能达到或超过国外同类产品性能指标，同时提高设备的稳

定性、可靠性，为国家饮用水安全、环境保护提供设备保障。

5 国内臭氧电极技术发展展望

《水处理用臭氧发生器技术要求》发布实施后，将会促使国内臭氧发生器设备厂家严格按照标准的要求提高产品技术指标，提高产品稳定性，国内臭氧设备厂家必然先对臭氧电极技术进行必要的改进及提高，最终使促进国内臭氧发生器制造技术跃上一个新的台阶。同时，新国标也为臭氧发生器提供了先进性评价方向，用户也会按新国标的要求来评价臭氧发生器、评价臭氧电极，尤其是在额定技术指标下降比例和击穿比例上。

我国特殊的国情及行业应用使中国臭氧市场一跃成为世界上最大的臭氧市场，市场需求催生设备制造需求及服务需求，促使众多的厂家不断进入臭氧发生器的产品制造及服务。新入行臭氧厂家想要快速拿出自己的产品并获得用户的接受或认可，直接采用成熟厂家的技术规格及电极规格等就成了一个最便捷的方案，甚至将臭氧电极等专用核心配件直接在同行业臭氧厂家采购。这样首先能为新入行的臭氧厂家节省大量研发费用，而且对于臭氧发生器在行业内逐步实现标准化具有重要的意义，但也应加强质量评判、防止部分厂家以次充好。

前面说过，我国臭氧电极技术主要是 A 型和 B 型。C 型的镀膜 / 贴膜技术其实在之前也有过、尤其是贴膜型技术，比如我国早期的工频臭氧发生器、部分臭氧厂家的技术，这种镀膜 / 贴膜技术大都采用导电涂料涂覆在介质管的内壁，或用金属箔贴合在介质管的内壁、靠玻璃纤维等在内部填充支撑，技术层次比较低。D 型技术未在我国出现，但我国出现过个别几台在 B 型技术基础上对内电极同时采用水冷的设备。随着广大臭氧厂家不断研发应用新技术，国内也会逐步出现 C 型和 D 型的臭氧电极技术。

随着臭氧的广泛应用，DBD 型臭氧发生器在某些应用领域会有一定的局限性，电解法臭氧发生器、紫外法臭氧发生器等也会应运迅速发展。2018 年 11 月的中国环保机械行业协会臭氧专委会成立大会、2018 年 10 月的 2018 年全国给水深度处理研讨会，电解水臭氧发生器积极参与、热情推广，这个已在中国发展了 20 多年的臭氧技术也会开始一个全新的发展，相信该臭氧技术及应用也必将会在中国臭氧发展史上留下浓墨重彩的一笔。

紫外吸收法臭氧气体检测仪原理及设计

□ 淄博智普自动化有限公司 李淑强

《比尔朗伯定律》又称比尔定律、比耳定律、朗伯 – 比尔定律（Beer–Lambert Law）、布格 – 朗伯 – 比尔定律，是光吸收的基本定律，是分光光度法的基本定律，是描述物质对某一波长光吸收的强弱与吸光物质的浓度及其液层厚度间的关系。适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质，包括气体、固体、液体、分子、原子和离子。比尔 – 朗伯定律是吸光光度法、比色分析法和光电比色法的定量基础。光被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目 。

紫外吸收法臭氧检测仪的原理

臭氧对 254nm 波长的紫外光有特征吸收。臭氧化气样品和参比气体（不含臭氧的空气或氧气）分别以恒定的流速进入仪器的吸收池，参比气通过吸收池时，被光检测器检测的光强为 I_0，样品气通过吸收池时被检测器检测的光强为 I，I/I_0 为透光率。仪器的微处理系统根据朗伯—比尔定律计算出臭氧浓度，这些量之间的关系表示为：

$$\frac{I}{I_0}=e^{-acL} \quad C=\frac{-1}{\alpha}\times\frac{1}{L}\times\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

式中：

C —— 臭氧浓度，体积分数；

α —— 臭氧在标准状态下对 254nm 波长紫外光的吸收系数，α=308；

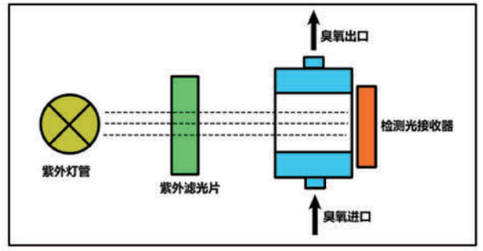
L —— 吸收池光路长度，cm；

e —— 自然对数的底，取 e=2.718。

所测得的以体积分数表示的臭氧浓度值应能自动换算为体积质量浓度值 g/m^3(mg/L) 显示。

紫外吸收法臭氧气体检测仪的设计

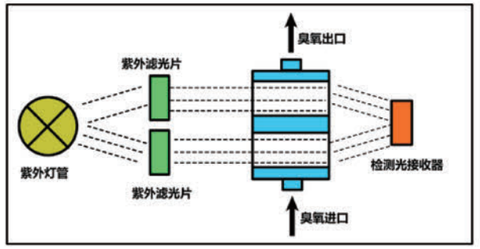
1. 紫外单光束单接收器结构原理图



适用于实验用或短时间内臭氧气体的检测，要求灯管亮度稳定，紫外灯管不能随时间的变化而变化，或在一定区间内有一定的变化数值，通过程序计算来修正测量浓度，如果长时间使用需通入零气进行校零。

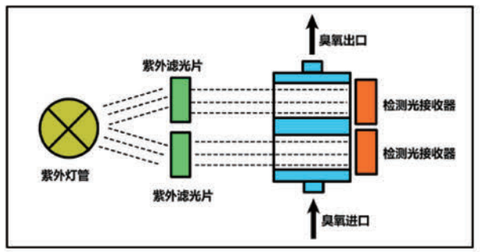
此结构为早期的臭氧气体浓度检测仪的设计结构，当紫外灯管亮度变化时会造成臭氧气体浓度的检测误差。

2. 紫外双光束单接收器结构原理图



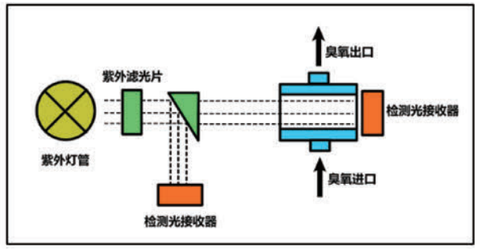
适用于臭氧气体浓度的检测，要求灯管亮度在一定的范围内要稳定，利用同一光源同一接收器原理进行参与计算，相当于升级版的单结构，但同一个接收器不能同时监控灯管的亮度，校零时需要通过折光片或其它机械结构来完成。可适合用于长期实时在线检测，但需要不定期的对仪表进行校零和校准的操作。本结构方式需要用机械或折光片的形式来完成零点光数值的采集工作，其成本较高。

3. 紫外双光束双接收器差分法结构原理图



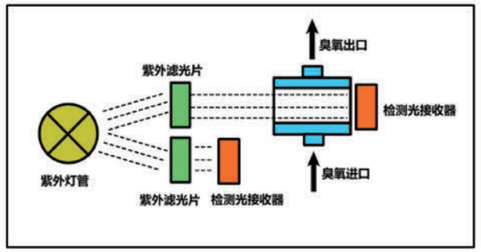
适用于臭氧气体浓度的检测，要求灯管亮度在一定的范围内要稳定，差分法的检测结构，可以保证灯管在一定的光度范围和光池在一定的污染度的情况下来使用，利用差分结构可以对臭氧浓度算法进行补偿。这种结构可适合用于长期实时在线检测，但为防止光池污染要不定期的对仪表进行校零操作。当紫外灯管亮度低于某一数值时需要及时更紫外灯管光源。

4. 紫外双光束双接收器折光法结构原理图



本种结构类似于紫外双光束双接收器直光法结构，适用于臭氧气体浓度的检测，要求灯管亮度在一定的范围内要稳定，随时间的变化即使有一定的变化的情况，可以利用差比的算法来修正参数，侧光路的光电接收器能实时监测出灯管的亮度值变化，可进行算法的补偿。这种结构可适合用于长期实时在线检测，但为防止光池污染要不定期的对仪表进行校零操作。在长期使用过程中需要保证折光片不要受外界环境的影响。

5. 紫外双光束双接收器直光法结构原理图



本种结构类似于紫外双光束双接收器折光法结构，适用于臭氧气体浓度的检测，要求灯管亮度在一定的范围内要稳定，随时间的变化即使有一定的变化的情况，可以利用差比的算法来修正参数。直光光路的光电接收器能实时监测出灯管的亮度值变化，可进行算法的补偿。这种结构可适合用于长期实时在线检测，但为防止光池污染也要不定期的对仪表进行校零操作。本种结构对工艺要求更精密，需要保证成品的一致性。

以上是我及本公司对目前市面上臭氧气体检测仪剖析和总结的经验知识供大家来分享，有不妥和错误的地方还请大家指正，以使我们进一步的提高。有关臭氧检测方面的技术问题沟通和交流敬请联系和关注我们。

公司简介

淄博智普自动化科技有限公司位于山东省淄博市，致力于臭氧气体浓度检测仪的研发已有 10 多年时间，主要从事紫外臭氧分析仪、水中臭氧检测仪、烟气浓度分析仪等仪器仪表的研发、生产、销售及技术服务；标准源臭氧发生器及其附属设备等电气设备装配和组装；以及臭氧水处理、臭氧氧化、烟雾脱硫脱硝等工业自动化设备和环保设备的研发和技术服务。汇集了臭氧技术应用人才和环境治理技术应用人才。

淄博智普自动化科技有限公司自主研发的臭氧气体分析仪获得 1 项发明专利（带有自动校零的臭氧检测装置），2 项实用新型专利；2018 年顺利通过 ISO9001 质量管理体系认证。2018 年产品顺利通过 CE 国际认证。

公司主要生产和销售 USIDEAL 品牌臭氧气体浓度分析仪，目前我公司现在面向市场推出全新一代触摸屏版本的臭氧分析仪，带有温度及压力补偿显示，可实现臭氧浓度 24 小时在线检测及产量计算显示。配套前置预处理可以实现臭氧脱硝残余臭氧的尾气检测、水中排气残余臭氧浓度检测等功能。



UVOZ–3300C 型壁挂式臭氧气体分析仪



UVOZ–1200 型台式臭氧气体分析仪



UVOZ–3000 型机架式臭氧气体分析仪

淄博智普自动化科技有限公司

销售电话：0533–5201918
公司传真：0533–6120898
电子邮件：zhiprer@163.com
公司网址：www.zhiprer.com
生产地址：山东省淄博市张店区裕民路与张田路南 50 米东

《环保装备制造行业（污水治理）规范条件》企业名单（第一批）发布

按照《环保装备制造行业（污水治理）规范条件》和《环保装备制造行业（环境监测仪器）规范条件》（工业和信息化部公告 2018 年第 52 号），经企业自愿申报、地方工业主管部门审核推荐、专家评审及现场核实、网上公示等程序，工业和信息化部节能与综合利用司于 2019 年 7 月 26 日正式发布《环保装备制造行业（污水治理）规范条件》企业名单（第一批）和符合《环保装备制造行业（环境监测仪器）规范条件》企业名单（第一批），其中污水治理企业 33 家，环境监测仪器制造企业 13 家。



符合《环保装备制造业（污水治理）规范条件》企业名单（第一批）

序号	省市	企业名称	企业类型
1	北京市	博天环境集团股份有限公司	工程企业
2	北京市	北京碧水源科技股份有限公司	工程企业
3	北京市	北京安力斯环境科技股份有限公司	装备企业
4	天津市	南方创业（天津）科技发展有限公司	装备企业
5	天津市	天津万峰环保科技有限公司	装备企业
6	辽宁省	辽宁华孚环境工程股份有限公司	工程企业
7	江苏省	中广核达胜加速器技术有限公司	装备企业
8	江苏省	江苏天雨环保集团有限公司	装备企业
9	江苏省	江苏富淼科技股份有限公司	装备企业
10	江苏省	江苏菲力环保工程有限公司	装备企业
11	江苏省	江苏一环集团有限公司	装备企业
12	江苏省	扬州佳境环境科技股份有限公司	装备企业
13	江苏省	中电环保股份有限公司	工程企业
14	江苏省	江苏新浪环保有限公司	装备企业
15	安徽省	安徽舜禹水务股份有限公司	装备企业
16	安徽省	安徽普朗膜技术有限公司	装备企业

17	福建省	福建新大陆环保科技有限公司	装备企业
18	江西省	江西博鑫精陶环保科技有限公司	装备企业
19	江西省	萍乡市普天高科实业有限公司	装备企业
20	江西省	江西金达莱环保股份有限公司	装备企业
21	江西省	江西庞泰环保股份有限公司	装备企业
22	湖南省	湖南湘牛环保实业有限公司	装备企业
23	湖南省	长沙中联重科环境产业有限公司	装备企业
24	广东省	广州资源环保科技股份有限公司	工程企业
25	广东省	广州鹏凯环境科技股份有限公司	装备企业
26	广东省	广州市新之地环保产业股份有限公司	装备企业
27	广东省	广东自远环保股份有限公司	装备企业
28	广西壮族自治区	广西益江环保科技股份有限公司	装备企业
29	广西壮族自治区	广西博世科环保科技股份有限公司	装备企业
30	云南省	云南合续环境科技有限公司	装备企业
31	大连市	碧菲分离膜（大连）有限公司	装备企业
32	青岛市	青岛国林环保科技股份有限公司	装备企业
33	深圳市	广东新环环保产业集团有限公司	装备企业

符合《环保装备制造业（环境监测仪器）规范条件》企业名单（第一批）

序号	省市	企业名称	主营业务领域
1	天津市	天津同阳科技发展有限公司	在线环境监测仪器制造
2	河北省	河北先河环保科技股份有限公司	在线环境监测仪器、便携式监测仪器制造
3	河北省	汇众翔环保科技股份有限公司	在线环境监测仪器制造
4	吉林省	吉林市光大分析技术有限责任公司	在线环境监测仪器制造
5	江苏省	苏州冷杉精密仪器有限公司	在线环境监测仪器、实验室分析仪器制造
6	浙江省	聚光科技（杭州）股份有限公司	在线环境监测仪器、便携式监测仪器、实验室分析仪器制造
7	安徽省	安徽皖仪科技股份有限公司	在线环境监测仪器制造
8	江西省	江西怡杉环保股份有限公司	在线环境监测仪器制造
9	河南省	光力科技股份有限公司	在线环境监测仪器、便携式监测仪器制造
10	广东省	广州禾信仪器股份有限公司	在线环境监测仪器制造
11	青岛市	青岛海纳光电环保有限公司	便携式监测仪器制造
12	深圳市	深圳市绿恩环保技术有限公司	在线环境监测仪器制造
13	深圳市	中兴仪器（深圳）有限公司	在线环境监测仪器制造

石家庄市桥东污水厂案例

石家庄市桥东污水厂处理规模为 60 万 m^3/d，由于进水中工业污水所占比重较大，经过常规方法处理后，出水色度偏高。2012 年，为降低出水色度，实现浣河水质改善的目标，决定采取臭氧氧化法对污水进行脱色处理。





本工程的核心工艺为臭氧催化氧化，设计处理规模为 60 万 m^3/d。臭氧投加量为 15~20mg/L。臭氧发生器选型为 5 套氧气源 120kg/h 臭氧设备，4 用 1 备。臭氧系统自投入运行以来，各项技术指标均达到设计要求，出水效果稳定。臭氧氧化段进水 COD 55–65mg/L，出水 COD 稳定在 50mg/L 以下；进水色度 70–80 倍，出水色度 20 倍以下。

石家庄桥东污水厂脱色项目，是截止目前我国较大的臭氧系统工程项目，开创了市政给排水行业应用臭氧单机产量过百公斤的先河。

市政污水多为生活类污水，一般采用常规生物处理工艺可达到排放标准。对于含有一定比例工业废水的市政污水厂，以及做再生水回用的市政污水，可增加臭氧氧化工艺。臭氧可以分解难降解的有机物，提高污水的可生化性，杀灭抗氯性强的细菌和病毒，同时具有脱色、除臭的功效，提高出水水质，可达到一级 A 排放标准和环境 IV 类水标准。

石油石化废水处理案例

中石油云南石化 1000 万吨 / 年炼油污水处理及异构化项目中采用青岛国林环保科技股份有限公司 4 套 55kg/h 臭氧设备，用于污水回用、浓盐水处理和再生水深度处理。

污水回用线臭氧池规模 $1000m^3/h$，所需臭氧量 80kg/h，采用微孔曝气盘投加；浓盐水处理线规模 $150m^3/h$，所需臭氧量 40kg/h，采用水射器和辐流式曝气器投加；再生水臭氧池规模 $800m^3/h$，所需臭氧量 16kg/h，采用微孔曝气盘投加；本项目中污水种类多，各类污水成分差异较大，针对每种污水采用不同的投加方式及投加量，以最经济的臭氧投加量处理最大量的污水。

臭氧作用：石化工业的主要原料为石油，废水主要来源多样，大多为各种生产工艺中的污水。石化废水具有废水水量大污染物成分复杂含盐量高、水质水量波动大的特点，主要含油、氨氮、重金属、大分子有机物、环状难降解有机物等物质。臭氧氧化工艺一般用在 SBR、CASS 工艺连用，氧化、降解大分子有机物。



利华益石油化工工业废水处理运行现场



中石油云南石化工业废水处理运行现场



恒昌浦江印染工业废水处理运行现场



中石油锦江石化工业废水处理运行现场

基于臭氧前置氧化的新型喷淋散射技术同时脱硫脱硝实验研究

□ 严雪南[1] 王春波[1] 司 桐[1] 陈士磊[1] 任育杰[2] 胡 健[2]

1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院；2. 中节能工业节能有限公司

摘要： 采用喷淋散射技术结合臭氧前置氧化进行同时脱硫脱硝实验，探究了 O_3 与 NO 物质的量比、SO_2 初始体积分数、液气体积比、浸没深度等对脱除效率（脱硫和脱硝效率）的影响。结果表明：喷淋散射技术的脱除效率均高于只喷淋或只鼓泡方式；随着 O_3 与 NO 物质的量比和 SO_2 初始体积分数的增大，脱硝效率不断提高，脱硫效率基本未受影响；脱除效率随液气体积比和浸没深度的增大而提高；与只喷淋方式、液气体积比较大的条件相比，采用喷淋散射技术、液气体积比较小时的脱除效率更高；与只鼓泡方式、浸没深度较大的条件相比，采用喷淋散射技术、浸没深度较小时的脱除效率更高。

关键词： 喷淋散射；脱硫；脱硝；喷淋塔；鼓泡塔

我国作为煤炭消耗大国，每年燃煤产生大量大气污染物，为改善空气质量，政府相继出台了一系列规章制度[1]，要求到 2020 年全国燃煤机组实现污染物超低排放[2]。目前，成熟的脱硫和脱硝技术主要有湿法烟气脱硫技术和选择性催化还原技术。选择性催化还原技术具有运行可靠和便于维护等优点，但存在投资成本高、设备占地面积大和污染物难处理等问题[3-5]。石灰石－石膏湿法烟气脱硫技术具有脱除效率高和无二次污染等优点，但其运行费用高、基建投资大，且无法直接对残余 NO 进行有效脱除。为达到超低排放标准，电厂对于现有技术的改进措施主要有：增加选择性催化还原（SCR）催化剂层数；在脱除设备中添加吸附剂；串联额外的湿法烟气脱硫塔等。但改进方法均会增加系统能耗，提高设备投入和维护成本，从而降低机组的整体经济效益[6-7]。因此，实现增效降耗效果的同时脱硫脱硝技术具有广阔的应用前景。

烟气氮氧化物中 NO 体积分数为 95%[8]，NO 具有低水溶性，直接通入吸收塔内难以脱除。为改善脱硝效果，通过臭氧前置氧化将低价态的 NO 转化为易溶于水的高价态氮氧化物，并结合吸收液对烟气进行脱除是一种可行的技术。Fu 等[9] 研发了一种基于臭氧氧化的低温氧化脱硝工艺，脱硝效率可达 90%，并能同时脱除 SO_2。王智化等[10] 发现烟气经臭氧氧化后通入吸收塔，脱硝效率可达 84%，并具有能耗低、反应迅速、设备成本低、无有害副产物生成等优点。可见，前置臭氧氧化结合湿法脱除技术是切实可行的方法。

湿法脱除技术的核心设备是吸收塔，按塔型可分为喷淋塔和鼓泡塔。喷淋塔具有不易结垢、运行可靠、气液接触充分和压损较小等优点，但存在系统耗电量大、设备易磨损和喷头易堵塞等问题[11]。鼓泡塔在结构上省去了循环泵和喷淋层，鼓泡在脱除 SO_2 的同时会产生类似水膜的除尘效果，能较好地脱除粒径小于 1μm 的粉尘，但存在内部结构复杂、易结垢堵塞等问题[12-13]。

为解决上述问题，笔者提出一种基于臭氧前置氧化的新型喷淋散射同时脱硫脱硝技术。该技术综合了喷淋塔与鼓泡塔的优点，在低液气体积比和低浸没深度的工况下，系统运行压阻减小，设备磨损与堵塞结垢减少，达到高效脱硫脱硝的同时减少了系统能耗。笔者研究了烟气中 O_3 与 NO 物质的量比、SO_2 初始体积分数、浸没深度和液气体积比等参数对烟气脱除效率（脱硫和脱硝效率）的影响。

1 实验系统及方法

1.1 实验系统

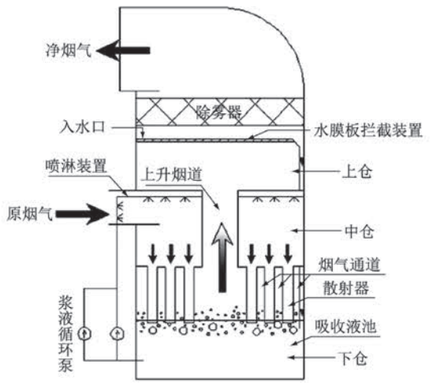
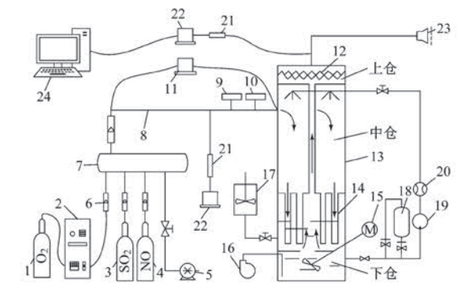


图 1 喷淋散射技术示意图

喷淋散射塔如图 1 所示，塔身直径为 40cm、高为 180cm，材料为 1cm 厚的有机玻璃，其结构分为上仓、中仓和下仓。中仓为喷淋区域，顶部单层布置 4 个螺旋喷嘴，烟气由本区域进入塔内，并完成喷淋脱除；下仓为鼓泡区域，装有 4 个直径为 3cm 的散射管，每根散射管底端均布 6 个直径为 8mm 的通气孔，并装有电动搅拌器，以保持浆液成分均匀，吸收塔底部装设浆液循环泵，可将下仓的循环浆液持续输送至喷嘴，喷淋后的烟气在此完成鼓泡脱除，并经上升烟道进入上仓；上仓为除雾区域，装设波纹板除雾器，净化后烟气在此干燥后排出。

喷淋散射实验台系统见图 2。模拟烟气由 SO_2、NO 和空气混合制成，空气由空气泵引入。



1–O_2 钢瓶；2—臭氧发生器；3—SO_2 钢瓶；4—NO 钢瓶；5—空气泵；6—转子流量计；7—混气室；8—进气管路；9—入口压力表；10—温度表；11—温控仪；12—除雾器；13—中仓环形烟气室；14—散射管；15—电动搅拌器；16—氧化风机；17—浆液补给仓；18–pH 计；19—浆液循环泵；20—数显流量计；21—干燥管；22—烟气分析仪；23—排气扇；24—计算机

图 2 喷淋散射吸收塔实验系统

在混气室内模拟烟气与臭氧发生器生成的臭氧充分混合，经转子流量计调节后稳定通入加热管道内，并由塔身侧的烟气入口进入吸收塔内。烟气在吸收塔内依次经中仓、下仓和上仓，完成脱除干燥后排出，由烟气分析仪采集部分排气，以进行实时在线测量。

1.2 实验方法

实验前将一定质量分数的石灰石浆液经浆液补给仓加到下仓至所需浸没深度，开启电动搅拌器。调节空气泵、氧化风机和浆液循环泵至指定工况，通过温控仪将模拟烟气温度升高至预设值，运行 1h，使系统达到稳定状态。实验开始后，打开 NO 和 SO_2 钢瓶阀门，根据烟气分析仪示数调节转子流量计，使 NO 和 SO_2 达到所需初始体积分数，并保持不变。

设置臭氧发生器参数，生成的臭氧通过转子流量计稳定至指定体积流量。在排烟出口处采用烟气分析仪实时测量烟气各气体的体积分数。当进行只喷淋方式的实验时，将浆液液面降至低 于散射管5cm，并先进行不喷淋的空白实验，以减小因浆液池吸收所产生的影响。具体实验参数见表1。

表1　实验参数

参数	数值
模拟烟气体积流量 /（m3·h^{-1}）	10
入口烟气温度 /℃	90
SO_2 初始体积分数 /%	0、0.02、0.04、0.08、0.13、0.2
NO 初始体积分数 /%	0.013
O_3 与 NO 物质的量比	0、0.75、1、1.15、1.5
浆液质量分数 %	1
浸没深度 /cm	3、5、7、9、11、13
液气体积比 /（L·m^{-3}）	0、2、5、8、11、14

1.3 实验结果的计算公式

NO 的氧化效率[14]为：

$$\eta_{NO} = \frac{\varphi_{before,NO} - \varphi_{after,NO}}{\varphi_{before,NO}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：$\varphi_{before,NO}$、$\varphi_{after,NO}$ 分别为臭氧氧化前、后烟气中 NO 的体积分数，%。

吸收塔的脱除过程可分为2个阶段，即中仓喷淋区的一次脱除和下仓鼓泡区的二次脱除。

整体脱硫效率为：

$$\eta_{SO_2} = \frac{\varphi_{inlet,SO_2} - \varphi_{outlet,SO_2}}{\varphi_{inlet,SO_2}} \times 100\% \quad (2)$$

整体脱硝效率为：

$$\eta_{NO_x} = \frac{\varphi_{inlet,NO_x} - \varphi_{outlet,NO_x}}{\varphi_{inlet,NO_x}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：φ_{inlet,SO_2}、φ_{outlet,SO_2} 分别为喷淋散射塔入口和出口烟气中 SO_2 体积分数，%；φ_{inlet,NO_x}、φ_{outlet,NO_x} 分别为喷淋散射塔入口和出口烟气中 NO_x 体积分数，%。

2 结果与讨论

2.1 O_3 与 NO 物质的量比对脱硫脱硝的影响

臭氧具有无法大量储存、自分解和制备能耗高等特性，为获得最佳臭氧投入量，得到最优的脱除效率与经济性，通过改变 O_3 体积流量以研究 O_3 与 NO 物质的量比对脱硫脱硝的影响。实验工况如下：SO_2 初始体积分数为 0.2%，液气体积比为 5 L/ m^3，浸没深度为5cm。

由图3可知，采用喷淋散射技术时脱除效率基本保持稳定，这是因为塔内吸收液体量足够，可长时间对烟气进行稳定脱除。由图3（a）可知，随着O_3与 NO 物质的量比的增大，脱硝效率先大幅提高后增势趋缓。图4给出了烟气氧化后氮、硫氧化物体积分数的变化。臭氧前置氧化NO反应如下：

$$NO + O_3 \rightleftharpoons NO_2 + O_2 \quad (4)$$

$$NO_2 + O_3 \rightleftharpoons NO_3 + O_2 \quad (5)$$

$$NO_2 + NO_3 \rightleftharpoons N_2O_5 \quad (6)$$

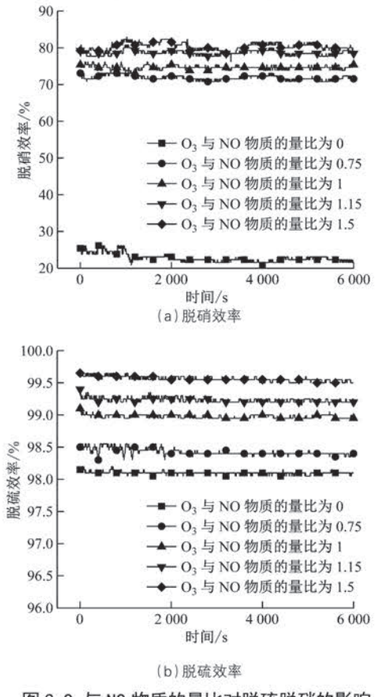


图3 O_3 与 NO 物质的量比对脱硫脱硝的影响

随着 O_3 浓度的增加，NO 的氧化效率先大幅提高后增幅减小，并趋于完全氧化。当 NO_3 与 NO 物质的量比小于 1 时，增加 O_3 浓度可促进 NO 转化为 NO_2，同时会发生反应（5），导致氧化效率不断提高，但仅达到 93.8%；当 O_3 与 NO 物质的量比大于 1.15 时，可同时满足发生反应（4）和反应（5），故 NO 趋于完全氧化。O_3 与 NO 物质的量比为 0~1.15 时，NO_2 体积分数先增大后趋于平缓，但 NO 和 NO_2 体积分数之和基本保持不变，烟气中主要发生反应（4）[14]，而脱硝过程主要依靠 NO_2 与碱性吸收液和浆液中的 SO_3^{2-}发生反应（7）~反应（9），导致脱硝效率先大幅提高后增幅渐缓。当 O_3 与 NO 物质的量比达到 1.5 时，NO 体积分数约为0，发生反应（4）的同时，过量的 O_3 与 NO_2 发生反应（5）和反应（6），使 NO_2 被氧化为更高价态的氮氧化物，导致两者之和减小，而更高价态氮氧化物作为酸酐更易被碱性吸收液脱除，可提高脱硝效率，但也增加了溶液中H^+的浓度，且 SO_3^{2-}部分被氧化为 SO_4^{2-}，从而抑制反应（9）的进行[15]，导致脱硝效率增幅不大。

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2NO_3^- + NO \quad (7)$$

$$NO_2 + NO + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2NO_2^- \quad (8)$$

$$2NO_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2NO_2^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (9)$$

由图 3（b）可知，脱硫反应基本不受 O_3 浓度的影响，O_3 与NO物质的量比由0增大至 1.5 时，脱硫效率仅由 98.1%增至 99.6%。理论上，烟气中 SO_2 可被 O_3 氧化为 SO_3，从而提高脱硫效率，但 SO_2 体积分数随O_3浓度的增加基本保持不变（见图4），这是因为NO与 O_3 反应所需活化能为 3.176kJ/mol，而 SO_2 与 O_3 反应所需活化能为 58.17kJ/mol[16]，两者相差近 20 倍，导致 O_3 优先与NO发生氧化反应，且烟气中 O_3 体积分数远低于 SO_2 体积分数，故 SO_3 的生成量几乎可以忽略。

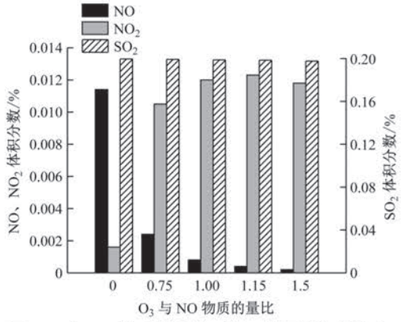


图4 O_3 与 NO 物质的量比对氮、硫氧化物的影响

综上，O_3 对脱除效率的提高主要体现在对 NO 的氧化，而对 SO_2 无明显影响。为将高效脱除与节能降耗相结合，将 O_3 与 NO 物质的量比设为 1.15。

2.2 SO_2 初始体积分数对脱硫脱硝的影响

实验时首先通入 O_3，待烟气分析中氮氧化物示数稳定后，再分别加入不同初始体积分数的 SO_2，并记录出口数据。实验工况如下：O_3 与 NO 物质的量比为 1.15，液气体积比为 5L/m^3，浸没深度为5cm。

由图5可知，采用喷淋散射技术时初始体积分数低的 SO_2 可被完全脱除，随着 SO_2 初始体积分数的增大，脱硫效率略下降。这是因为吸收液在喷淋区域内形成覆盖塔身横截面的液膜层，气液充分接触，SO_2 初始体积分数较小时大部分 SO_2 被脱除，剩余少量SO_2经鼓泡区循环浆液的二次脱除被完全吸收；SO_2 初始体积分数达到 0.13%时，气相分压增大，加快了喷淋区域单位体积浆液的吸收速率，但吸收速率的增幅小于 SO_2 初始体积分数的增幅[17]，且吸收液pH降低，导致脱硫效率降低，而鼓泡区储存的大量循环浆液pH基本稳定，二次脱除减弱了 SO_2 初始体积分数的影响，故整体脱硫效率降幅仅为1%。

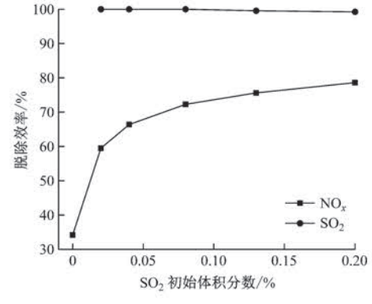


图5b SO_2 初始体积分数对脱硫脱硝的影响

结合图6可知，当烟气中无 SO_2 时脱硝效率仅为

34.2%；随着 SO_2 初始体积分数增加，整体脱硝效率先大幅提高后逐渐变缓；SO_2 初始体积分数低于0.13%时，脱硝效率先保持不变，之后随时间的增加开始上升并逐渐达到稳定，且 SO_2 初始体积分数越高，脱硝效率增速越大；当 SO_2 初始体积分数达到0%时，脱硝效率瞬时提高，并稳定在 75%～79%。其原因可能是未通入 SO_2 时，仅进行反应（7）和反应（8），SO_2 初始体积分数较低时，SO_2 虽被完全吸收，但初期生成的 SO_3^{2-} 浓度小，仍主要发生反应（7）和反应（8），脱硝效率无明显变化，随着 SO_3^{2-} 浓度不断增加，反应（9）对脱硝作用的影响增大，脱硝效率提高，但由于气体分压较小，反应速率较慢，单位体积吸收液中 SO_3^{2-} 浓度增速较小，导致脱硝效率增幅缓慢；SO_2 初始体积分数较高时，气体分压提高，从而浆液的吸收速率和 SO_3^{2-} 的生成速率加快，吸收液的氧化性增强[18-19]，推动反应（9）正向移动，使脱硝效率急剧提高。

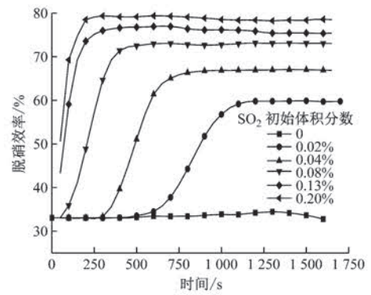


图 6 不同 SO_2 初始体积分数下脱硝效率的变化

综上，喷淋散射技术对燃料具有较强的适应性，当 SO_2 在较大范围内变化时可保持很高的脱除效率，且 SO_2 初始体积分数越大，对脱硝的促进作用越强。

2.3 液气体积比对脱硫脱硝的影响

采用喷淋散射技术时喷淋区域的一次脱除对整体脱除具有重要作用，影响喷淋效率的关键参数是液气体积比。通过改变浆液体积流量来研究液气体积比对脱硫脱硝的影响。实验工况如下：SO_2 初始体积分数为 0.2%，O_3 与 NO 物质的量比为 1.15，浸没深度为5cm。

由图7可知，随着液气体积比的增大，脱硫效率均先迅速提高后增幅减缓，但在只喷淋方式下液气体积比为 2L/m³ 时脱硫效率仅为 80.2%，液气体积比达到 11L/m³ 后脱硫效率才基本稳定；采用喷淋散射技术且液气体积比为 2L/m³ 时，脱硫效率可达96.3%，液气体积比达到 5L/m³ 时脱硫效率维持在99%，在相同工况下喷淋散射方式的效率高于只喷淋方式。其原因是增大液气体积比会导致吸收塔内喷淋密度增大，气液接触面积增大，传质作用加强；另一方面，吸收液体积流量的增大加快了液滴流速，导致喷淋区液膜加速更新[20-21]，SO_2 与石灰石反应更充分，脱硫效率提高。SO_2 初始体积分数较高时，只喷淋方式下单位体积浆液吸收能力有限，需较大的液气体积比以保证脱硫效率，而采用喷淋散射技术时由于鼓泡区的二次脱除，使得其液气体积比较小时仍保持高效脱硫。

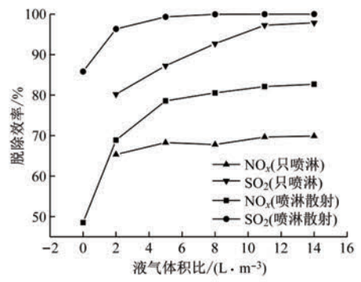


图 7 液气体积比对脱硫脱硝的影响

随着液气体积比的增大，采用喷淋散射技术时脱硝效率先迅速提高后增幅趋缓，在只喷淋方式下脱硝效率增幅很小，这是因为随着液气体积比的增大，虽然脱硫效率提高，但吸收液中的 SO_2 吸收量增幅小于吸收液体积流量的增幅，单位体积液滴的脱硫效率降低，液滴表面 SO_3^{2-} 浓度降低[15]，导致反应（9）减弱，液气体积比对脱硝效率无明显影响；采用喷淋散射技术时虽然喷淋区域受液气体积比影响不大，但增加的 SO_2 吸收量在下仓积累，鼓泡区域循环浆液内 SO_3^{2-} 浓度增大，推动烟气二次脱除时反应（9）正向移动，从而提高整体脱硝效率，且与脱硫效率基本保持相同趋势。

综上，随着液气体积比的增大，脱除效率提高，但循环泵等设备的能耗也增加；在相同工况下，采用喷淋散射技术时脱除效率高于只喷淋方式下，液气体积比为5L/m³ 时脱除效率可达较高水平。

2.4 浸没深度对脱硫脱硝的影响

下仓鼓泡区域的二次脱除是喷淋散射技术的重要环节，影响其效率的关键参数是浸没深度。通过改变浆液静止液位高度来研究浸没深度对脱硫脱硝的影响。实验工况如下：SO_2 初始体积分数为 0.2%，O_3 与 NO 物质的量比为 1.15，液气体积比为 5L/m³。

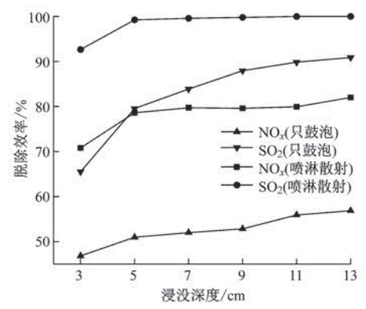


图 8 浸没深度对脱硫脱硝的影响

由图 8 可知，在只鼓泡方式下脱硫效率随浸没深度的增大而提高，达到一定浸没深度后脱硫效率趋向平缓；在喷淋散射技术下浸没深度较小时即可达到较高的脱硫效率，且在相同工况下脱硫效率始终高于只鼓泡方式下。其原因是随着浸没深度的增大，烟气在鼓泡区域滞留时间延长，增加了气液反应接触时间，两相传质加强，使得脱硫效率提高；另一方面，浸没深度的增大使散射孔与液面之间的压差提高，气泡在上升过程中汇聚变大，导致气液反应比表面积减小，气泡内 SO_2 分压和体积分数逐渐降低，反应推动力减弱，抑制了脱硫效率的提高[22]，故脱硫效率增幅随浸没深度的增大而减小。在喷淋散射技术下烟气进入鼓泡区前经喷淋脱除大部分 SO_2，残余 SO_2 在气泡形成初期即可被吸收，故该技术在浸没深度较小时即可实现高效脱除；而在只鼓泡方式下烟气中 SO_2 体积分数较高，为提高脱硫效率，需不断增大浸没深度。

在只鼓泡方式下脱硝效率随浸没深度的增大而提高，但增幅逐渐变缓；采用喷淋散射技术时浸没深度达到5cm后脱硝效率基本稳定，在相同工况下其脱硝效率远高于只鼓泡方式下。在只鼓泡方式下浸没深度较小时，气液接触时间短，脱硫量少，吸收液中 SO_3^{2-} 浓度低，导致反应（9）对脱硝作用的影响程度较小，脱硝效果差；随着浸没深度的增大，脱硫效率提高，SO_3^{2-} 浓度增大，推动反应（9）向右偏移，但此反应主要发生在气泡表面，而气泡体积的增大减弱了气体向气液分界面的扩散，使内部传质降低，导致脱硝效率增幅不大。采用喷淋散射技术时，烟气在吸收液滴表面生成大量 SO_3^{2-}，其与 NO_2 充分接触反应，使得进入鼓泡区的 NO_2 体积分数降低，且 SO_3^{2-} 在循环浆液中大量积累，加强了反应（9）对脱硝作用的影响，使脱硝效率保持较高水平。

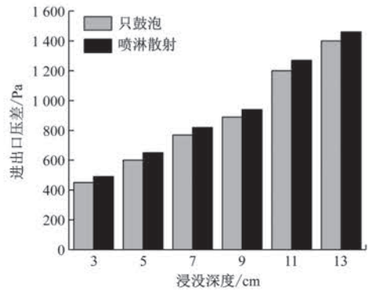


图 9 浸没深度对进出口压差的影响

吸收塔进出口压差见图 9。虽然增大浸没深度有利于提高脱除效率，但进出口压差会线性提高，从而使系统能耗增加；在相同浸没深度下，采用喷淋散射技术时由于喷淋区的存在，导致进出口压差略高于只鼓泡方式下，但两者差值基本不变，表明鼓泡区

是产生压损的主要原因。结合图8可知，采用喷淋散射技术、浸没深度为5cm时的脱除效率均高于采用只鼓泡方式、浸没深度为13cm时的脱除效率，而前者压损却更低，说明喷淋散射技术的经济性高于只鼓泡方式，浸没深度为5cm时，采用喷淋散射技术可实现高效脱硫脱硝，且系统能耗较低。

3 结 论

（1）随着 O_3 浓度增加，NO氧化效率增大，O_3 与NO物质的量比小于1.15时主要生成 NO_2，而 SO_2 基本未被氧化；采用喷淋散射技术时脱硝效率先迅速提高后趋于平缓，脱硫效率增幅很小，始终保持在99%左右。

（2）增大 SO_2 初始体积分数可促进吸收液对 NO_X 的脱除，且采用喷淋散射技术时脱硫效率保持较高水平，SO_2 初始体积分数为0.2%脱硫效率为99.2%，表明该技术对煤种具有很强的适应性。

（3）采用喷淋散射技术时脱除效率随液气体积比的增大不断提高，但增幅逐渐减小，在相同工况下其脱除效率明显高于只喷淋方式下；增大浸没深度有利于脱除效率的提高，但会导致压损增大，系统能耗增加，而采用喷淋散射技术且浸没深度较小时的脱除效率高于只鼓泡方式下。因此，采用喷淋散射技术可实现高效脱硫脱硝，且系统能耗较低。

参考文献：

[1] 环境保护部，发展改革委，能源局．环保部、国家发改委、国家能源局印发《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》通知[C]//“双盾环境杯”全国烟气脱硫脱硝及除尘除汞技术年会．苏州：[s.n.],2016.

[2] 赵永椿，马斯鸣，杨建平，等．燃煤电厂污染物超净排放的发展及现状[J].煤炭学报,2015,40(11):2629-2640.

[3] 李德波，廖永进，徐齐胜，等．我国SCR脱硝催化剂服役过程中运行规律的研究[J].动力工程学报,2014,34(10):808-813.

[4] 崔海峰，谢峻林，李凤祥，等.SCR烟气脱硝技术的研究与应用[J].硅酸盐通报,2016,35(3):805-809,814.

[5] 屈江江．燃煤电厂烟气经SCR催化剂后 SO_3 检测方法的建立与应用[D].北京：华北电力大学,2016.

[6] 姚惠娟．煤炭脱硫技术的对比与分析[J].广东化工,2013,40(9):102-103.

[7] 沙乖凤．燃煤烟气脱硫脱硝技术研究进展[J].化学研究,2013,24(3):315-321.

[8] 樊泉桂．锅炉原理[M].北京：中国电力出版社,2014.

[9]FU Y,DIWEKAR U M.Cost effective environmental control technology for utilities[J].Advances inEnvironmental Research,2004,8(2):173-196.

[10] 王智化，周俊虎，魏林生，等．用臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO_x 及 SO_2 的试验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(11):1-5.

[11] 蒋惠梦，余苏玲，肖述明，等．湿法烟气脱硫喷淋塔的持液特性[J].环境工程学报,2017,11(3):1746-1754.

[12] 张清凤，陈晓平．喷射鼓泡塔海水脱硫特性[J].化工学报,2016,67(4):1572-1579.

[13] 王春波，陈亮，任育杰，等．基于高温除尘的燃煤电站多污染物协同控制技术[J].华北电力大学学报,2017,44(6):82-92.

[14] 张明慧，马强，徐超群，等．臭氧氧化结合湿法喷淋对玻璃窑炉烟气同时脱硫脱硝实验研究[J].燃料化学学报,2015,43(1):88-93.

[15]MA Qiang,WANG Zhihua,LIN Fawei,et al.Characteristics of O_3 oxidation for simultaneous desulfurization and denitration with limestonegypsum wet scrubbing:application in a carbon black drying kiln furnace[J].Energy & Fuels,2016,30(3):2302-2308.

[16]ZHANG Jia,ZHANG Rui,CHEN Xin,et al.Simultaneous removal of NO and SO_2 from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption[J].Industrial& Engineering Chemistry Research,2014,53(15):6450-6456.

[17] 孔华，施正伦，高翔，等．喷淋式湿法脱硫装置的试验研究[J].动力工程,2001,21(5):1459-1463.

[18] 刘凤，赵毅，王亚君，等．酸性NaClO2溶液同时脱硫、脱硝的试验研究[J].动力工程,2008,28(3):425-429.

[19] 张东平，李乾军，刘献锋，等．湿法烟气脱硫石膏-飞灰浆液的浸出与传质特性[J].动力工程学报,2011,31(10):761-767.

[20] 鲍静静，王健行，刘杭，等．基于尿素/NaClO2溶液湿法烟气同时脱硫脱硝的研究[J].动力工程学报，

[21] 王春波，白彦飞．填料塔内喷淋氨水同时脱碳脱硫实验研究[J].动力工程学报,2015,35(4):298-305.

[22] 史占飞，熊源泉，谢红银，等．尿素、碳酸氢铵/添加剂同时脱硫脱硝试验研究[J].东南大学学报(自然科学版),2011,41(3):591-596.

生物质循环流化床锅炉臭氧脱硝试验研究

□ 张建平[2]，万凯迪[1*]，王荣涛[2]，徐超群[1]，贾卫卫[2]，王智化[1]

1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室

2. 中国光大绿色环保有限公司

摘要：为了揭示生物质锅炉中活性分子臭氧脱硝的特点，在一台应用了活性分子臭氧深度一体化超低排放技术的生物质循环流化床锅炉上，开展烟气臭氧脱硝试验。采用烟气分析仪测量锅炉尾部烟道活性分子臭氧喷入前和塔顶烟囱处的烟气组分，重点探究了脱硝前后烟气污染物的排放特性以及臭氧投加量对脱硝效果的影响。结果表明：由于入炉生物质燃料的水分和热值的变化有较强的随机性，机组负荷及CO、NO_x 等污染物初始浓度均随之波动；烟气中 NO_x 初始浓度的平均值为146mg/m^3，最高值可达480mg/m^3，其瞬时值与含氧量有着非常强的线性相关性，线性回归相关系数（R^2）为0.96；随着臭氧投加量的增加，脱硝率从臭氧发生器功率为118kW时的24%增至250kW时的95%；应用活性分子臭氧脱硝技术后，臭氧发生器功率为250kW时，烟气中 NO_x 浓度一直稳定在15mg/m^3 以下，满足超低排放标准要求。

关键词：生物质锅炉；循环流化床；活性分子；臭氧脱硝；超低排放

我国城区内及城市周边乡镇拥有大量的小型燃煤锅炉，烟气污染十分严重，直接影响了城市及周边乡镇的空气质量[1]。为此，许多城市取消燃煤锅炉，采取“煤改气”等措施减少污染[2]。目前，“煤改气”在北京、天津、上海等重点城市得到了补贴和推广应用，同时在其他城市的推广力度也很大，烟气污染问题在逐渐改善。但“煤改气”依然存在财政补贴缺口和气源短缺问题[3-4]。

我国作为农业大国，每年都产生大量的农作物秸秆及林业废物等生物质资源，而这些资源尚未得到合理利用[5]。采用可再生的生物质能源代替煤炭用作小型锅炉的燃料能够打开双赢的局面，不但节约了化石燃料，同时发挥了生物质燃料环境友好、可以再生的优点[6]。

当前，随着国家环保要求的日益严格，对生物质锅炉污染物减排的需求也愈加迫切[7]。国家发展和改革委员会、国家能源局于2016年12月发布的《能源发展“十三五”规划》[8]反复提及对能源环保、污染物排放的要求，部分地区已要求生物质锅炉烟气排放标准按照超低排放标准[9]执行。然而，一方面针对大型电站锅炉开发的超低排放技术工艺过于复杂和昂贵，对于中小型企业来说投入过大；另一方面，对于治理难度较大的 NO_x，由于中小锅炉尾部烟道烟气温度较低（<200℃），传统的选择性催化还原（selectivecatalytic reduction,SCR）和非选择性催化还原（selective noncatalytic reduction,SNCR）技术

均难以实施[10]。因此，利用臭氧作为氧化剂的低温氧化一体化超低排放技术近年来已成为国内外中小锅炉烟气综合治理领域的研究热点[10~13]。

笔者针对活性分子臭氧深度一体化超低排放技术在生物质锅炉中的应用展开研究，重点研究脱硝前后烟气污染物的排放特性以及臭氧投加量对脱硝效果的影响，旨在揭示生物质锅炉中活性分子臭氧脱硝的特点，以期为该技术在生物质锅炉行业的进一步推广提供借鉴。

1 试验锅炉及其脱硝工艺

1.1 锅炉概述

试验锅炉为自然循环、循环流化床锅炉，额定蒸发量为 130t/h，额定蒸气温度为 540℃，额定蒸气压力为 9.81MPa，给水温度为 210℃。锅炉采用半塔式布置（高温过热器以及低温过热器布置在分离器前），中温分离。用来产生蒸气的热量来自流化床系统。燃烧产生的高温烟气夹带着物料通过炉膛向上流动，通过水冷吊挂管、高温过热器、中温过热器及炉膛上部后水冷壁两侧的出口，切向进入蜗壳式绝热旋风分离器，粗的物料在旋风分离器内被分离下来后经过与旋风分离器底部相连的回料器，返回位于布风板之上的炉膛密相区，实现循环燃烧。烟气经位于旋风分离器顶部的出口烟道，通过尾部包墙过热器前包墙进入尾部第一竖井烟道，在竖井烟道内，烟气向下冲刷并向四壁及其内的尾部受热面（依次为低温过热器、省煤器以及空预器）放热，最后流经第二竖井烟道的空气预热器后离开锅炉本体。

1.2 锅炉燃料情况

锅炉燃料由多种生物质组成，包括黄秆（稻杆、麦秆、稻壳）以及灰秆（桑树枝）等。燃料及其灰分化学指标分别见表 1 和表 2。从表 1 和表 2 可以看出，该生物质混合燃料的灰分中碱金属 K（以 K_2O 计）占比很高，其中桑树枝的灰分中 K_2O 占比可达 30% 以上。

表 1 生物质混合燃料化学指标

收到基租分占比 /%							收到基低位发热量 /（KJ/kg）
C	H	O	N	S	水分	灰分	
31.76	3.89	27.90	0.53	0.06	30.00	5.86	10 951

表 2 灰分化学指标

指标	稻杆	麦秆	桑树枝	稻壳
SiO_2	44.62	53.58	18.58	80.88
Al_2O_3	1.35	1.21	3.60	1.47
Fe_2O_3	0.32	0.35	1.32	0.22
CaO	4.74	3.53	14.61	1.77
MgO	2.75	2.00	3.94	0.54
SO_3	1.75	1.55	0.90	0.55
TiO_2	0.05	0.04	0.22	0.08
K_2O	26.82	28.38	31.71	9.53
Na_2O	1.86	1.66	1.73	0.52
P_2O_5	2.40	1.60	10.80	0.75
MnO_2	0.69	0.12	0.10	0.25

1.3 锅炉烟气脱硝工艺

由于锅炉燃烧的是生物质燃料，热值相对偏低，炉膛出口温度不足 800℃，完全没有 SNCR 的反应温度窗口，导致 SNCR 脱硝工艺无法实施[12]。其次生物质燃烧烟气中碱金属 K 占比较高，对热段 / 高灰形式布置的 SCR 系统而言，碱金属进入催化剂孔道与催化剂表面接触能直接与活性位发生作用而导致催化剂钝化继而失活[14]。因此，生物质锅炉不适合采用热段 / 高灰形式布置的 SCR 工艺。

锅炉采用了活性分子臭氧深度一体化超低排放（臭氧脱销）工艺[15~16]，该工艺与燃烧过程无关，适用于各种烟气，具有对锅炉负荷变化不敏感，对炉型和烟气成分不挑剔，调节响应速度快等优点。活性分子与污染物的气相反应为均相反应，反应迅速，而且与固体颗粒物的反应不敏感，脱硝率最高可达 95% 以上。臭氧脱硝工艺适用于 60~150℃的锅炉尾部低温烟气，烟气流速一般需小于 20m/s，对锅炉负荷及初始 NO_x 浓度没有要求。臭氧脱硝技术可适用于传统 SCR、SNCR 难以适用的低温烟气及复杂烟气成分场合，如炭黑干燥窑、生物质电厂、垃圾焚烧炉尾气等难治理场合，对锅炉设备改动量小，运行稳定可靠，在工业锅炉的超低排放治理中具有显著的优势（表 3）。

表 3 臭氧脱硝与 SCR、SNCR + SCR 的技术特点对比

项目	臭氧脱硝	SCR	SNCR+SCR
反应剂	活性分子臭氧	NH_3 或尿素	NH_3 或尿素
反应温度 /C	60~150	300~400	SNCR：800~1250 SCR：300~400
脱硝率 /%	>90	>90	60~90
脱硝反应剂储存	现用现制，由于生命周期限制不能储存，无重大危险源设备	液氨储存量超过 40t 为重大危险源，须经过安全、环保与消防等机构的评估；尿素需加装尿素热解装	液氨储存量超过 40t 为重大危险源，须经过安全、环保与消防等机构的评估；尿素需加装尿素热解装置
系统压力损失 /Pa	100~200（烟道反应器）	置 900~1200（催化剂造成的压力损失）	400~600（催化剂用量较 SCR 小，产生的压力损失相对较低）
燃料影响	无	灰分会磨耗催化剂；碱金属氧化物使催化剂钝化；As、S 等使催化剂失活	影响与 SCR 相同。由于催化剂的体积较小，更换催化剂的总成本较 SCR 低
炉侧影响	无	受锅炉负荷变化影响较大	受锅炉负荷变化、炉内流场温度场影响较大
二次污染	逃逸的微量臭氧可自行分解	氨逃逸，废催化剂为危险废物，需特殊处理	氨逃逸，废催化剂为危险废物，需特殊处理
运行影响	无	空预器堵塞，烟道阻力增加，增加引风机能耗	空预器堵塞，烟道阻力增加，增加引风机能耗
停炉改造周期 / 月	0.5~1	4~6	4~6
后续检修	主要设备 10 年内无需更换	需定期更换催化剂（2~3 年），价格约为 2 万元 /m^3	需定期更换催化剂（2~3 年），价格约为 2 万元 /m^3

2 试验方法

锅炉烟气活性分子臭氧氧化脱硝超低排放工艺流程如图 1 所示。从图 1 可以看出，该工艺主要包括制氧系统、活性分子发生系统、活性分子反应系统、吸收系统等。其中制氧系统采用空分制氧机变压吸附制氧，活性分子发生系统采用活性分子臭氧发生器，吸收系统采用湿法吸收塔。由制氧系统提供的富氧气源（纯度≥ 92%）经活性分子臭氧发生器产生臭氧，喷入锅炉尾部烟道中与低温烟气（<150℃）进行充分混合，并在特制的活性分子混合反应器中对 NO_x 进行氧化。经活性分子臭氧氧化后的烟气随后进入湿法吸收塔洗涤，最后经烟囱排放。

在试验中，采用烟气分析仪（德国，Testo350）测量锅炉尾部烟道活性分子臭氧喷入前和塔顶烟囱处的烟气组分，测点位置见图 1。

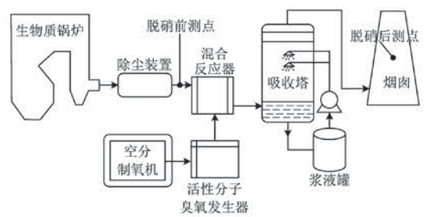


图 1 活性分子臭氧氧化脱硝工艺流程

烟气中 NO_x 浓度折算到含氧量为 6% 的干烟气中的浓度计算公式：

$$c_{\text{inlet},NO_x} = \frac{21-6}{21-c'_{\text{inlet},O_2}} c'_{\text{inlet},NO_x}$$

$$c_{\text{outlet},NO_x} = \frac{21-6}{21-c'_{\text{outlet},O_2}} c'_{\text{outlet},NO_x}$$

脱硝率（η_{NO_x}）计算公式：

$$\eta_{NO_x} = \frac{c_{\text{inlet},NO_x} - c_{\text{outlet},NO_x}}{c'_{\text{inlet},NO_x}} \times 100$$

式中：c_{inlet,NO_x}、c_{outlet,NO_x} 分别为喷淋塔入口、出口的 NO_x 气体折算到含氧量为 6% 的干烟气中的浓度，mg/m^3；c'_{inlet,NO_x}、c'_{outlet,NO_x} 分别为喷淋塔入口、出口的 NO_x 气体浓度的测量值，mg/m^3；c_{inlet,NO_x}、c_{outlet,NO_x} 分别为喷淋塔入口、出口烟气的含氧量，%。本文 NO_x 浓度均为按含氧量 6% 折算后的浓度。

3 结果与讨论

3.1 生物质锅炉污染物排放特性

通过烟气分析仪测量锅炉尾部烟道活性分子臭氧喷入前位置的烟气组分，获得了该 130t/h 循环流化床生物质锅炉的初始污染物排放特性。测量时间为连续的 130min，每 1min 记录 1 个数据。图 2 为机组负荷随测量时间的波动。从图 2 可以看出，

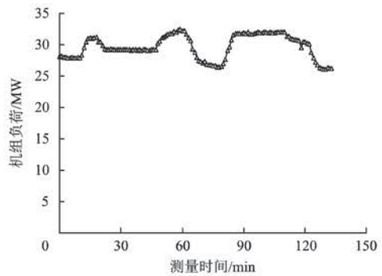


图 2 机组负荷波动特性

该机组负荷一直在 25 ~ 33MW 间波动，变化速率较快，难以长时间稳定。这主要是由于入炉生物质燃料的水分和热值的变化有较强的随机性[17]，机组负荷则随之波动，难以进行精确控制。

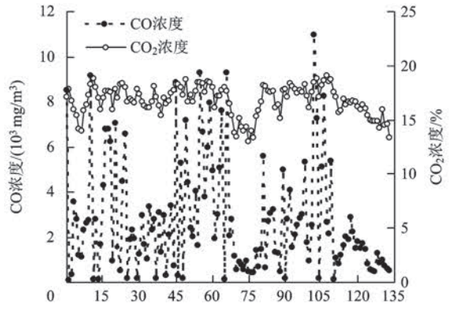


图 3 CO 和 CO_2 浓度特性

图 3 为活性分子臭氧喷入前烟气中 CO 和 CO_2 浓度随测量时间的波动。由于入炉生物质燃料的不稳定性，造成了燃烧需氧量及 CO_2 生成量的不断波动。另一方面，烟气中 CO 浓度非常高，平均浓度为 2698mg/m³，瞬时最高浓度甚至超过了 10000mg/m³，这反映出锅炉炉膛内燃烧不充分。

图 4 为活性分子臭氧喷入前烟气中原始含氧量及 NO_x 浓度随测量时间的波动。同样，由于入炉生物质燃料的不稳定性，燃烧消耗氧气量不断波动，造成烟气含氧量也随之波动。测得的烟气平均含氧量为 5.19%。类似地，烟气中 NO_x 浓度也来回波动，平均 NO_x 浓度为 146mg/m³，瞬时最高浓度可达 480mg/m³。

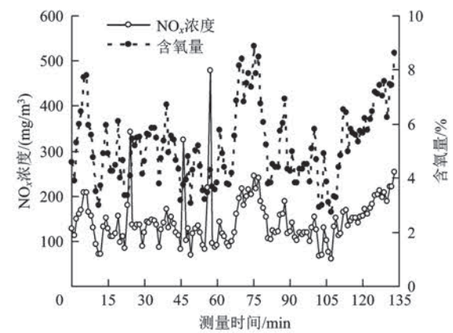


图 4 烟气含氧量与 NO_x 浓度特性

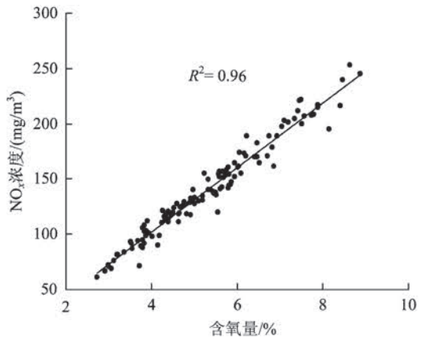


图 5 烟气含氧量与 NO_x 排放相关性

从图 4 可以看出，烟气中 NO_x 浓度与含氧量的波动规律有很强的一致性。对二者的相关性进行分析，剔除了 3 个 NO_x 浓度大于 380mg/m³ 的数据点后，二者的散点图如图 5 所示。从图 5 可以看到，烟气中 NO_x 浓度与含氧量有非常强的线性相关性，拟合得到关系式为 $c_{\text{outlet},NO_x}=29.2\times c_{\text{outlet},O_2}-14.9$，$R^2=0.96$。由于该生物质混合燃料的含氮量较低（表 1），故燃烧产生的 NO_x 以热力型 NO_x 为主。而热力型 NO_x 的生成受燃烧温度的影响非常大，当烟气含氧量较高时，说明生物质燃烧供给的氧量充足，燃烧温度较高，导致生成的热力型 NO_x 增多；反之，当烟气含氧量较低时，说明燃烧供给的氧量不足，燃烧温度较低，生成的热力型 NO_x 减少。

3.2 臭氧投加量对脱硝效果的影响

锅炉烟道低温段喷入的具有强氧化性的臭氧在与烟气充分混合反应时，烟气中的 NO 被氧化成为易溶于水的高价态 NO_2、NO_3 或 N_2O_5。随后通过湿法吸收塔洗涤将这些高价态 NO_x 转移到洗涤液中形成硝酸或硝酸盐溶液，从而实现烟气中 NO_x 的脱除。图 6 为臭氧投加量及脱硝率随活性分子臭氧发生器功率的变化。从图 6 可以看出，随着臭氧发生器功率的加大，臭氧的投加量几乎呈线性增加。同时，脱硝率也从臭氧发生器功率为 118kW 时的 24% 增至 250kW 时的 95%，这是因为随着臭氧投加量的增加，越来越多的 NO 被氧化成易溶于水的高价态 NO_x 并被洗涤脱除。臭氧发生器功率从 150kW 增至 200kW 时，对脱硝率的提升幅度最大。通过线性拟合，可以得到臭氧投加量（q_{m,O_3}）为 21 ~ 42kg/h 时，脱硝率与 q_{m,O_3} 的关系式为 $\eta_{NO_x}=3.6\times q_{m,O_3}-53.8$，$R^2=0.97$。

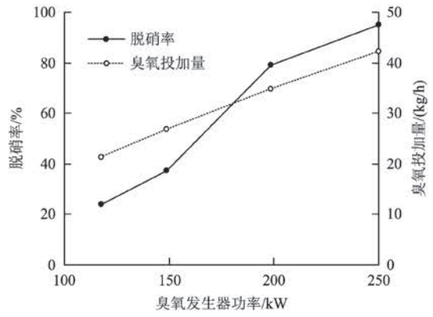


图 6 臭氧投加量及脱硝率随臭氧发生器功率的变化

3.3 臭氧脱硝后 NO_x 排放特性

图 7 为臭氧发生器功率为 250kW 时，烟气分析仪测得的脱硝后塔顶烟囱烟气中的 NO_x 浓度及含氧量。测量时间为连续的 30min，每 1min 记录 1 个数据点。从图 7 可以看出，经过活性分子臭氧氧化脱除，烟气中 NO_x 浓度大幅降低，一直稳定在 15mg/m³ 以下，满足超低排放标准要求。经臭氧脱硝及湿法吸收塔洗涤后的烟气温度为 65℃，满足烟气排放对烟温的要求。

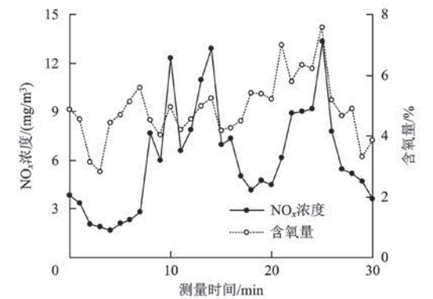


图 7 臭氧脱硝后 NO_x 排放特性

4 结 论

（1）由于入炉生物质燃料的水分和热值的变化有较强的随机性，机组负荷及 CO、NO_x 等初始污染物浓度均随之波动，且波动幅度较大。

（2）烟气中 NO_x 的初始浓度与含氧量有着非常强的线性相关性，拟合得到的二者关系式为 $c_{outlet,NO_x}=29.2\times c_{outlet,O_2}-14.9$，$R^2=0.96$。

（3）随着臭氧投加量的增加，脱硝率从臭氧发生器功率为 118kW 时的 24% 增加到 250kW 时的 95%。

（4）臭氧发生器功率为 250kW 时，脱硝后烟气中 NO_x 浓度一直稳定在 15mg/m^3 以下，满足超低排放标准要求。

参考文献：

[1] 王毅，杜金宇，张全国，等 . 生物质锅炉多效烟气净化装置设计与性能研究 [J]. 农业机械学报，2018，49(2):313–318.

[2] 李霞，郭宇宏，卢新玉，等 . 乌鲁木齐市大气污染治理成效的综合评估分析 [J]. 中国环境科学，2016，36(1):307–313.

[3] 欧春华，李蜀庆，张军，等 . 重庆市煤改气及其环境效益分析 [J]. 重庆大学学报 (自然科学版)，2004(11):100–104.

[4]CHANG G，SONG C，WANG L. A modeling and experimental study of flue gas desulfurization in a dense phase tower[J]. Journal of Hazardous Materials，2011，189(1):134–140.

[5] 武文璇，李寒松，李青，等 . 生物质锅炉的发展现状及农业中的应用 [J]. 农业装备与车辆工程，2018，56(3):81–84.

[6] 舒振杨 . 小型秸秆生物质成型燃料锅炉结构设计研究 [D]. 长春 : 吉林大学，2017.

[7] 方平，唐子君，黄建航，等 . 生物质锅炉烟气污染物排放特性及其控制对策 [J]. 环境科学与技术，2016，39(10):155–160.

[8] 国家能源局 . “十三五” 规划重点强化能源规划体系的完整性 [A/OL].(2017–01–05)[2018–10–01].http://www.nea.gov.cry2017–01–05/c_135957164.htm.

[9] 朱法华，王临清 . 煤电超低排放的技术经济与环境效益分析 [J]. 环境保护，2014，42(21):28–33.

[10] 朱燕群，杨业，黄建鹏，等 . 橡胶厂 60 000 m^3/h 炭黑干燥炉烟气臭氧脱硝试验研究 [J]. 浙江大学学报 (工学版)，2016，50(10):1865–1870.

[11]MA Q，WANG Z H，LIN F W，et al. Characteristics of O_3 oxidation for simultaneous desulfurization and denitration with limestone–gypsum wet scrubbing: application in a carbon black drying kiln furnace[J].Energy & Fuels，2016，30(3):2302–2308.

[12] 高劲豪，张幼安，高原 . 生物质锅炉烟气脱硫脱硝技术方案选择 [J]. 硫酸工业，2017(8):52–54，58.

[13]LIN F W，WANG Z H，MA Q，et al. Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO x loaded spherical alumina catalyst[J]. Applied Catalysis B:Environmental，2016，198:100–111.

[14] 李志峰，种振宇，林七女 . 生物质锅炉受热面的防腐研究 [J]. 工业锅炉，2017(4):16–18.

[15]WANG Z H，ZHOU J H，ZHU Y Q，et al. Simultaneous removal of NOx，SO2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection:experimental results[J]. Fuel Processing Technology，2007，88(8):817–823.

[16] 岑可法，周俊虎，王智化，等 . 锅炉烟气臭氧氧化脱硝方法 :200510061120. 3[P]. 2006–05–10.

[17] 史辉，刘立平，郝莉 . 浅析燃料性质对生物质锅炉负荷的影响及控制措施 [J]. 可再生能源，2010，28(5):48–51.

关于邀请各会员单位参加2019年度中国环保机械行业协会臭氧专业委员会年会的通知

各会员单位：

中国环保机械行业协会臭氧专业委员会自成立以来，得到了各会员单位的大力支持以及社会各界的广泛关注、认可，为进一步加强行业内技术交流，拓宽政企沟通渠道，扩大臭氧行业的影响力，提升臭氧行业的整体水平，现决定举办2019年度臭氧专委会年会暨臭氧技术论坛，邀请各相关企事业单位参加。

一、邀请参会人员

相关部委领导、行业专家学者、会员单位、臭氧相关企事业人员。

二、年会内容

1、专家解读（臭氧脱硝专题）

（1）中科院过程工程研究所朱廷钰研究员

（2）浙江大学王智化教授

（3）山东大学王鹏教授

（4）暨南大学李明玉教授

2、行业经典案例分享（臭氧脱硝专题）

（1）黑猫集团刘松清，主题：臭氧脱硝典型案例——焦化烟气。

（2）龙净环保陈颖，主题：臭氧脱硝典型案例——钢铁烟气。

3、臭氧行业现状、相关标准解读及其它应用

（1）南昌大学魏林生教授，主题：国内外臭氧行业现状及展望。

（2）青岛国林环保科技股份有限公司王承宝总工，主题：臭氧发生器相关标准解读。

（3）山东省供排水监测中心贾瑞宝主任，主题：臭氧发生器检测、评估及验证。

（4）华南理工大学汪晓军教授，主题：臭氧在印染废水处理上的应用。

（5）新大陆工程公司周春，主题：“臭氧+”高级氧化工艺在工业废水中的应用。

4、专委会年度总结

臭氧专业委员会会员单位参加，建言献策共同提高行业凝聚力，促进行业自律，打击恶性竞争，共商臭氧发展之大事。

三、参会费用

1、本次年会会员单位免费参会，非会员单位需缴纳500元会务费及会议材料费。

户　名：中国环保机械行业协会

账　号：0200001409014464032

开户行：中国工商银行北京百万庄支行

2、所有参会人员交通、住宿费自理，会议当天提供午餐。

四、联系人及联系方式

联 系 人：臭氧专委会秘书处，王国蕴

联系电话：0532–84992398–820；13606424683

邮　　箱：office@china–ozone.net

五、参会回执

请各参会人员于9月30日前将参会回执填写后发送邮箱。临时参会人员无法提供会议资料和午餐。

中国环保机械行业协会

二〇一九年九月二十日