目 录 | CONTENTS

卷首语

此致 2021，期待 2022

行业要闻

国林科技精彩亮相国家“十三五”科技创新成就展 …… 01

中国环保机械行业协会第四届三次理事会召开 …… 02

《质子交换膜电解臭氧发生装置》团体标准发布 …… 03

市场纵横

工业废水处理市场规模 2311 亿——2021 年中国水污染治理行业独立市场研究报告 …… 04

技术交流

成膜温度对二氧化硅薄膜增强 DBD 臭氧发生的影响 …… 10

臭氧协同常温催化氧化技术及工程案例 …… 16

用于臭氧脱硝后残余臭氧浓度分析系统 …… 20

臭氧处理电厂循环冷却水的研究与应用 …… 22

信息发布

团体标准《质子交换膜电解臭氧发生装置》 …… 29

一图看懂“十四五”工业绿色发展规划 …… 33

科研文献

臭氧化合成聚乙二醇醛基衍生物 …… 35

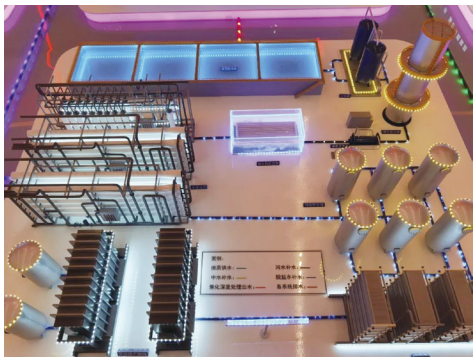
水介质中微气泡臭氧化处理高浓度甲苯气体 …… 38

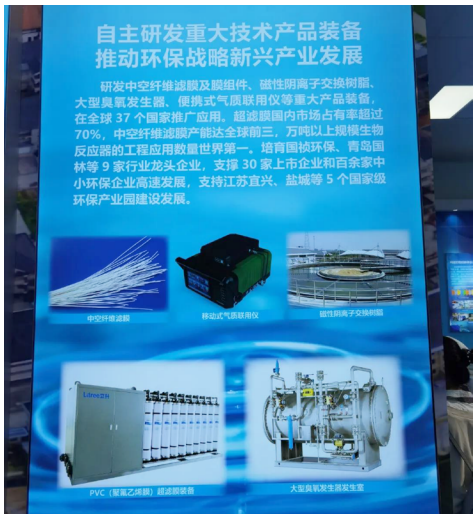
臭氧耦合 PAM 预处理褐煤气化废水的影响因素研究 …… 46

国林科技精彩亮相国家“十三五”科技创新成就展

□ 李宜蓉　青岛国林环保科技股份有限公司









10 月 21 日，国家“十三五”科技创新成就展在北京展览馆开幕，本次展览以“创新驱动发展 迈向科技强国”为主题，现场共分 12 个展区，从展品内容看，展览既展现了一大批高精尖的重大科技成果，又体现了科技支撑高质量发展的新成效，既有实物、沙盘和模型，又采用了虚拟现实、全息影像等新颖的互动展示方式。

青岛国林环保科技股份有限公司参与了国家水体污染控制与治理科技重大专项成果展示，展现了水专项期间公司的重要科技创新成果。

借助水专项，国林科技不断加大科研投入，提升自主研发能力，多项产品获得科学技术进步奖、环境技术进步奖、名牌产品、重点产品、首台套认定等荣誉；企业荣获国家级专精特新“小巨人”荣誉称号，并入选环保装备制造业规范企业和国家鼓励发展重大环保技术装备依托单等名单；新增专利 16 项，主编国标、团标 3 项；同时，在水专项推动下扩大生产基地规模，目前生产基地占地面积 130 余亩，建筑面积 80000 余平方米。

未来，国林科技将继续秉承科技创新、产业报国的理念，铸造绿色工业，发展臭氧科技，不断延伸和丰富臭氧应用领域，努力为我国环保领域做出更大的贡献。

中国环保机械行业协会第四届三次理事会召开

□ 中国环保机械行业协会秘书处

12 月 7 日，中国环保机械行业协会以线上视频方式召开了第四届三次理事会。

会议由李叔彦副会长主持。李会长指出：在这不平凡的一年，无论是行业、企业都经历了不同的考验，共同面对疫情反复、自然灾害、原材料价格上涨等问题，在疫情与各种困难面前，协会理事和会员单位，认真学习和贯彻党中央、国务院的各项指示，以习近平生态文明建设思想为指引，克服种种困难，团结奋进，行业发展取得了优异成就。

于鸿立秘书长做了中国环保机械行业协会四届三次理事会工作报告。报告分析了 2021 年环保装备制造业整体经济运行情况，对 2022 年行业经济发展形势进行了相对乐观的预判。报告总结了一年来协会的主要工作，从参与环保装备政策顶层设计到政企对接，从为会员和行业企业全方位服务，到协助企业取得资质荣誉，都取得了优异成绩，协会行业影响力大幅度提升。在标准工作方面，五所高等院校、八家行业龙头企业牵头立项共编写团体标准 24 项，批复团体标准数量较 2020 年增长近一倍。最后，于秘书长在会员服务方面，提出了协会 + 会员多元联动的服务理念，重点介绍了即将上线的中国环保机械行业协会资源共享中心，资源共享中心是结合行业现状，将协会优势资源进行信息化匹配，配合企业与市场深入交互的一次尝试。突出资源共享与市场推广功能的行业信息双向交互，以促进行业对话、加强供需对接、优化信息交互，谋求行业健康发展。

于鸿立秘书长在报告中提出，“积极开展多元化的会员服务工作，加强组织建设以更好的为行业发展保驾护航、建立长效机制为会员单位持续输出有力支持、脚踏实地为会员单位开拓绿色、健康的运营空间是协会始终不渝的工作宗旨。协会将不忘初心，牢记使命，为环保装备制造业的全面发展贡献自己全部的力量”协会在今后的工作中将持续深入学习、宣传、贯彻各项政策措施，认真履行职责，持续关注并就企业发展中遇到的共性问题、行业发展的难点问题开展深入调研，积极向有关部委提出切实可行、惠及行业的建议和意见；全力引导和团结全国环保装备制造业上下游企业交流经验，积极组织企业参加各种宣传推广活动，为行业主体发展提供更为优质的服务，充分发挥桥梁纽带作用，不断促进政府和企业之间的沟通机制，深入推动行业发展。

理事会审议通过了中国环保机械行业协会固体废弃物专业委员会换届提案、成立中国环保机械行业协会紫外线专业委员会的提案、中国环保机械行业协会副会长调整提案、中国环保机械行业协会新增理事提案及中国环保机械行业协会新增会员单位提案，并通过线上投票通过了全部五项提案。

会议期间，中国环保机械行业协会名誉会长王亦宁主持了环保装备制造业高质量发展交流活动。中国环保机械行业协会轮值会长浙江大学能源工程学院高翔院士、当值会长单位科林环保技术有限公

司总经理徐天平、新任兼职副会长中车环境科技有限公司董事长杨志华、中国天楹股份有限公司总裁曹德标、以及中国城市建设研究院有限公司总工徐海云、清华大学副研究员孙文俊等行业专家进行了精彩发言，分享了分领域信息及工作经验。

高翔会长的发言，再次肯定了协会秘书处近一年来的工作成绩，同时对协会工作也提出希望与建议。于秘书长代表秘书处表示，协会秘书处将认真总结各会长和理事单位的建议，进一步巩固协会的沟通职能，切实履行好服务职能，提高服务水平；深入开展多元化，多形式的对外交流与合作，形成推动行业产业发展的合力；并充分发挥各专委会及其会员单位的作用，全面促进全行业各领域多向联动、协同发展的骐骥与要求。

《质子交换膜电解臭氧发生装置》团体标准发布

□ 于明基　青岛爱侬康科技产业有限公司

11 月 05 日，由青岛爱侬康科技产业有限公司、清华大学、青岛饮料集团有限公司、北京科技大学、同济大学等单位联合主编起草的《质子交换膜电解臭氧发生装置》（T/CAMIE 12—2021）团体标准发布。

众所周知，臭氧是天然物质中最强的氧化剂之一，氧化能力仅次于氟，超强的氧化性使其具有出色的高效灭菌、脱色和除味等功能，在医疗、工业、农村水改、家用领域等各个方面都具有广泛的应用。其中，相比于常规电晕放电法臭氧质量浓度 3%–10%，质子交换膜电解法臭氧质量浓度可以达到 20% 左右，具有广阔的应用前景。然而，质子交换膜电解臭氧发生装置在我国生活、医疗和工业等各领域快速应用的过程中，其制造方面缺乏统一的技术标准与行业规范，影响了电解臭氧技术的长远发展。

针对这一现状，本团队标准于今年 3 月，由青岛爱侬康科技产业有限公司、清华大学、青岛饮料集团有限公司、北京科技大学、同济大学等单位联合主编起草。期间，《质子交换膜电解臭氧发生装置》团体标准经过了起草单位 6 次视频会议讨论定位，通过了中国环保机械行业协会专家组初审、复审与发布后将于 2022 年 02 月 05 日正式实施。

本团体标准的编制实施将弥补我国质子交换膜电解臭氧发生装置在生产技术标准上的空白，规范质子交换膜电解臭氧发生装置的型号标识、要求、检验方法、包装、运输和贮存等各项要求，为质子交换膜电解臭氧发生装置的设计、生产、检验和选用提供技术上的指导，有利于进一步规范和提高电解臭氧技术产品的质量，扩展该技术的应用范围，促进该技术的快速发展，从而深度服务于社会的广泛需求。

工业废水处理市场规模 2311 亿
2021 年中国水污染治理行业独立市场研究报告

□ 摘自：头豹研究院

近期，头豹研究院日前发布《2021 年中国水污染治理行业独立市场研究报告》，报告基于中国大陆地区，以 2020 年为基准年份，对中国环保行业市场、水污染治理市场、城市污水治理市场及工业污水治理市场等内容从产业链构成、业务模式及发展趋势等不同角度进行深入分析。

01 重点摘要

水污染治理行业作为环保最成熟板块，未来将如何发展?

伴随着我国环保政策的指引与居民环保意识的加强，水污染治理将迎来综合化治理的新阶段。全面深化城市污水、农村污水、工业废水等板块治理，通过顶层设计与规划，结合多个传统单体污水治理项目，实现全国范围内水质的整体优化与改善。

结合自然动态的演变规律，以水污染治理为基点，融合大气污染治理、固废处理、土壤修复等环保板块，向“以水为主线，多板块综合治理”的综合环境治理方向转型，达成整体生态的治理与修复，实现生态文明的终极目标。

1. 中国逐渐明确实现生态环保的路线，“十四五”规划正式将“实现魅力中国建设”作为建设目标，环保行业迎来新一轮增长。

“碳中和”政策的颁布，正式明确中国环保产业的顶层政策框架，“十四五”规划也将“生态保护”作为中国实现绿色发展的重要一环。环保行业迎来新一轮增长。

过去五年，中国环保行业市场规模从 2016 年的 11,151.2 亿增长到 2020 年的 19,300.4 亿元人民币，年复合增长率达 14.7%；未来，预计中国环保行业市场规模在 2025 年将达到 46,820.2 亿元人民币，年复合增长率达 19.4%，市场规模将得到进一步增长。

2. 水污染治理行业作为环保领域最为大的细分行业，市场规模巨大，2020 年市场份额占比达到 55.4%，遥遥领先于其他细分市场。

水污染治理行业处于成熟发展阶段。过去五年，中国水污染治理行业市场规模从 2016 年的 5,574.6 亿增长到 2020 年的 10,691.3 亿元人民币，年复合增长率达 17.7%；未来，预计中国水污染治理行业市场规模在 2025 年将达到 24,486.7 亿元人民币，年复合增长率达 18.0%。

市场规模将随着政策环保监管力度与居民环保意识的逐步加强，进一步得到增长。其中城市污水治理、农村污水处理、工业废水处理是三大主要的应用场景。

3. 随着中国环保行业进入系统性治理阶段，水污染治理行业将向“以水为主线，多板块综合治理”的综合环境治理方向转型。

水污染治理需要改变过去分段粗犷的治理方式，充分考虑到水、气、固废、土四大板块污染的循环逻辑，尊重自然演变的过程，进行多板块综合治理。

水作为污染循环的中心环节，在各类场景发挥

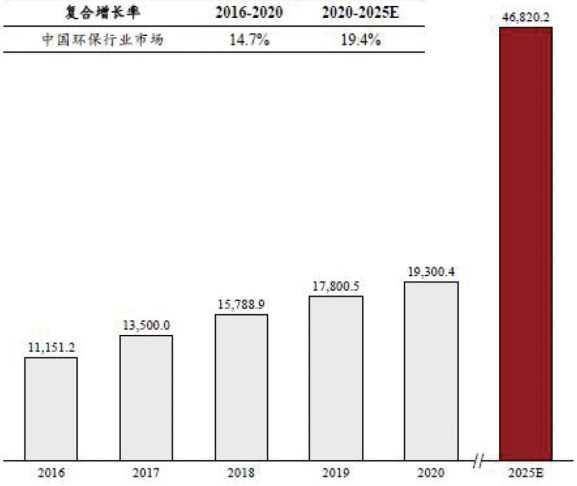
极为重要的作用，需要加大治理重视程度，加深进行对各版块的延伸与协调处理，完成整个循环体系的污染治理，取得生态文明的持久胜利。

02 环保行业市场规模

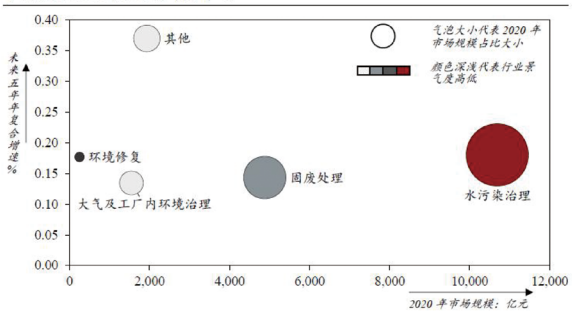
（1）2020 年环保行业市场规模已经达到 19,300.4 亿元，其中最大的细分市场是水污染治理市场，2020 年市场份额占比达到 55.4%，遥遥领先于固废处理、大气及工厂污染处理等其他细分市场。

中国环保行业市场规模（亿元，2016 年－2025 年预测）

复合增长率	2016-2020	2020-2025E
中国环保行业市场	14.7%	19.4%



水污染治理占据绝大部分市场



过去五年，中国环保行业市场规模从 2016 年的 11,151.2 亿增长到 2020 年的 19,300.4 亿元人民币，年复合增长率达 14.7%；

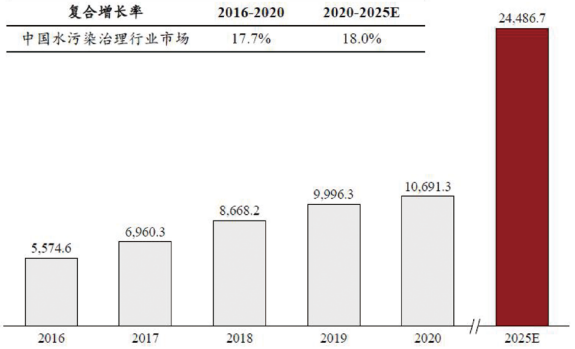
在 2020 年的中国环保行业市场中，水污染治理行业市场规模为 10,691.3 亿元人民币、大气及工厂污染处理行业市场规模为 1,547.3 亿元人民币、固废处理行业市场规模为 4,880.2 亿元人民币、环境修复行业市场规模为 250.0 亿元人民币、其他环保行业领域的市场规模为 1,931.9 亿元人民币。

未来，预计中国环保行业市场规模在 2025 年将达到 46,820.2 亿元人民币，年复合增长率达 19.4%，市场规模将得到进一步增长。

（2）2020 年水污染治理行业市场规模达到 10,691.3 亿元，处于成熟发展阶段；2020 年大气及工厂内环境治理行业市场规模达到 1,547.3 亿元，未来由于政策导向，将迎来全新增长期。

中国水污染治理行业市场规模（亿元，2016 年－2025 年预测）

复合增长率	2016-2020	2020-2025E
中国水污染治理行业市场	17.7%	18.0%

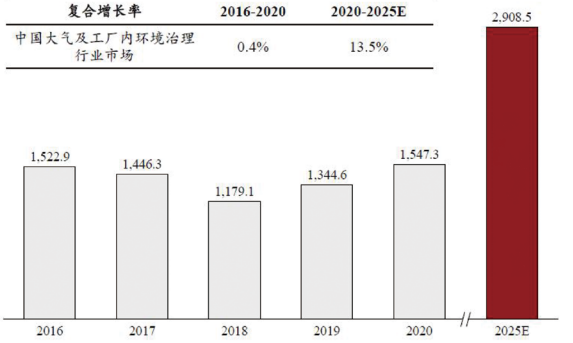


过去五年，中国水污染治理行业市场规模从 2016 年的 5,574.6 亿增长到 2020 年的 10,691.3 亿元人民币，年复合增长率达 17.7%；

未来，预计中国水污染治理行业市场规模在 2025 年将达到 24,486.7 亿元人民币，年复合增长率达 18.0%，市场规模将得到进一步增长。

中国大气及工厂内环境治理行业市场规模（亿元，2016 年－2025 年预测）

复合增长率	2016-2020	2020-2025E
中国大气及工厂内环境治理行业市场	0.4%	13.5%



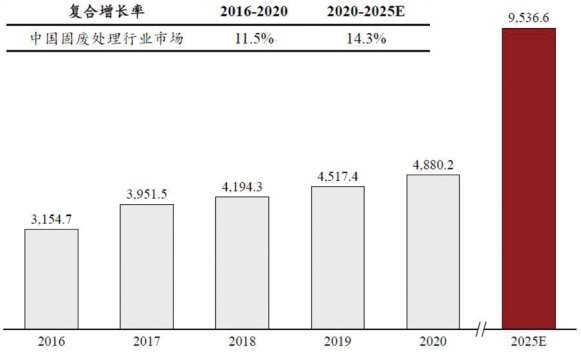
过去五年，中国大气及工厂内环境治理行业市场规模从 2016 年的 1,522.9 亿增长到 2020 年的 1,547.3 亿元人民币，年复合增长率达 0.4%；

未来，预计中国大气及工厂内环境治理行业市场规模在 2025 年将达到 2,908.5 亿元人民币，年复合增长率达 13.5%，进入全新增长期。

（3）2020 年固废处理行业市场规模达到 4,880.2 亿元、大气及工厂内环境治理行业市场规模达到 249.7 亿元，持续保持增速。

中国固废处理行业市场规模（亿元，2016 年 – 2025 年预测）

复合增长率	2016-2020	2020-2025E
中国固废处理行业市场	11.5%	14.3%

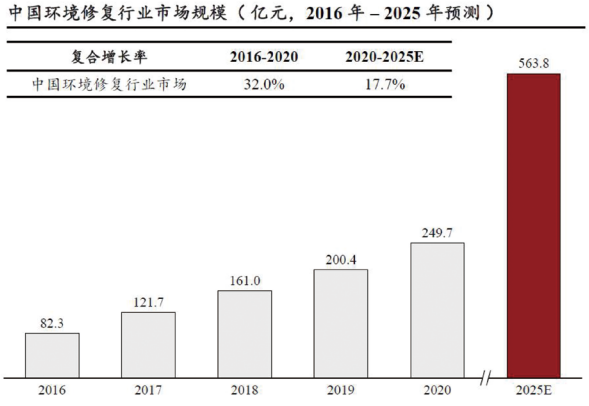


过去五年，中国固废处理行业市场规模从 2016 年的 3,154.7 亿增长到 2020 年的 4,880.2 亿元人民币，年复合增长率达 11.5%；

未来，预计中国固废处理行业市场规模在 2025 年将达到 9,536.6 亿元人民币，年复合增长率达 14.3%，市场规模随着环保意识逐步加强而持续扩大。

中国环境修复行业市场规模（亿元，2016 年 – 2025 年预测）

复合增长率	2016-2020	2020-2025E
中国环境修复行业市场	32.0%	17.7%



过去五年，中国环境修复行业市场规模从 2016 年的 82.3 亿增长到 2020 年的 249.7 亿元人民币，年复合增长率达 32.0%；

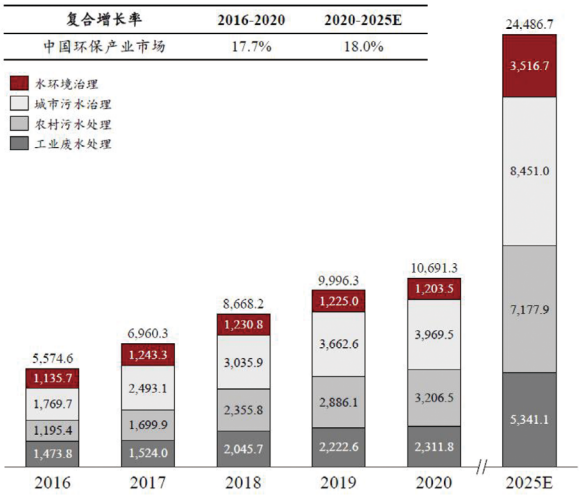
未来，预计中国环境修复行业市场规模在 2025 年将达到 563.8 亿元人民币，年复合增长率为 17.7%。环修作为综合环保子版块，未来拥有较大的发展前景。

03 水污染治理行业市场规模

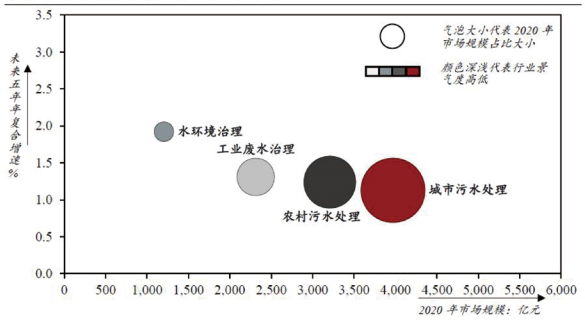
（1）水污染治理行业作为环保领域最为成熟的板块，市场规模巨大，其中城市污水治理、农村污水处理、工业废水处理是三大主要的应用场景。

水污染治理行业市场规模（亿元，2016 年 – 2025 年预测）

复合增长率	2016-2020	2020-2025E
中国环保产业市场	17.7%	18.0%



水污染治理行业细分领域分布情况



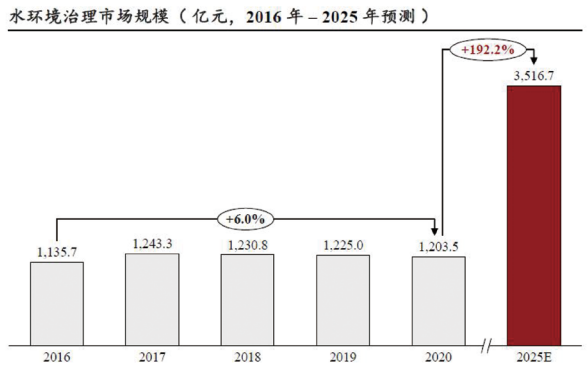
过去五年，中国水污染治理行业市场规模从 2016 年的 5,574.6 亿增长到 2020 年的 10,691.3

亿元人民币，年复合增长率达 17.7%；

在 2020 年的中国水污染治理行业市场中，水环境治理领域市场规模为 1,203.5 亿元人民币、城市污水治理领域市场规模为 3,969.5 亿元人民币、农村污水处理领域市场规模为 3,206.5 亿元人民币、工业废水处理领域市场规模为2,311.8 亿元人民币。

未来，预计中国水污染治理产业市场规模在 2025 年将达到 24,486.7 亿元人民币，年复合增长率达 18.0%，市场规模将随着政策环保监管力度与居民环保意识的逐步加强而进一步扩大。

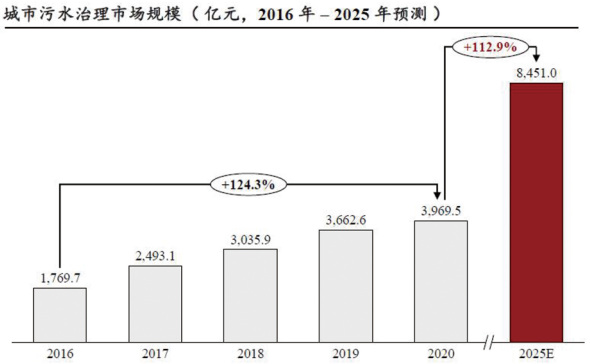
（2）2020 年水环境治理领域市场规模达到 1,203.5 亿元，即将进入爆发式增长期；2020 年城市污水治理领域市场规模达到 3,969.5 亿元，持续保持较高增速。



过去五年，中国水环境治理领域市场规模从 2016 年的 1,135.7 亿增长到 2020 年的 1,203.5 亿元人民币，年复合增长率达 6.0%；

未来，预计中国水环境治理领域市场规模在 2025 年将达到 3,516.7 亿元人民币，年复合增长率达 192.2%，进入爆发式增长期。

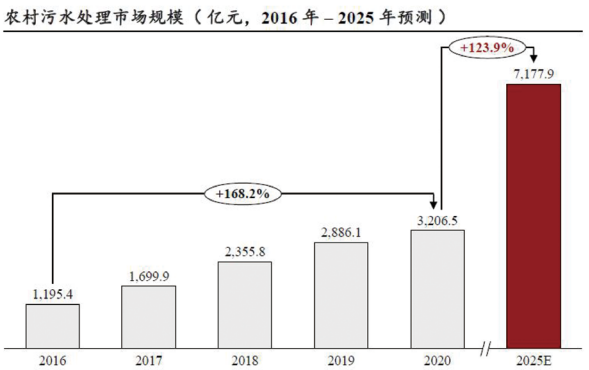
按照治理对象划分，水环境综合治理主要包括河流水环境综合治理、湖库水环境综合治理和城市黑臭水体治理三大类，指针对整个流域或区域内的水体环境进行系统设计、建造或运营的一体化水环境综合治理项目，随着环保行业的逐步发展，未来综合性治理将逐步普及。



过去五年，中国城市污水处理领域市场规模从 2016 年的 1,769.7 亿增长到 2020 年的 3,969.5 亿元人民币，年复合增长率达 124.3%；未来，预计中国城市污水治理领域市场规模在 2025 年将达到 8,451.0 亿元人民币，年复合增长率达 112.9%，持续保持高增速，城市人口密集，污水处理的需求迫切。随着环保意识的加强、政策的引导，各地方政府加大环保资金投入，建设各类污水处理厂。

未来随着城市污水处理渗透率的提高，以及对水质的要求进一步提升，市场规模将快速扩大，未来市场空间潜力巨大。

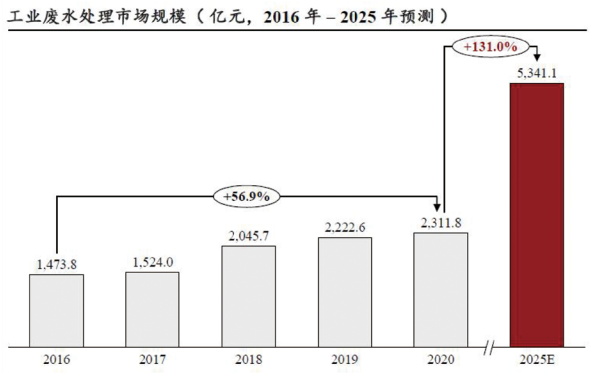
（3）2020 年农村污水处理领域市场规模达到 3,206.5 亿元，规模持续扩大；同年工业废水处理领域市场规模达到 2,311.8 亿元，随着产业端环保力度加大，规模将快速增加。



过去五年，中国农村污水处理领域市场规模从2016 年的 1,195.4 亿增长到 2020 年的 3,206.5 亿元人民币，年复合增长率达 168.2%；

未来，预计中国农村污水处理领域市场规模在2025 年将达到 7,177.9 亿元人民币，年复合增长率达 123.9%，规模持续扩大。

由于中国中国农村地区环保意识起步较晚、经济水平较弱、基础设施配套落后，导致中国农奴农村污水处理率尚处于较低水平，随着中国对于乡镇污染重视度的提升，政策力度加大来农村污水处理领域市场持续得到释放，未来空间巨大。



过去五年，中国工业废水处理领域市场规模从2016 年的 1,473.8 亿增长到 2020 年的 2,311.8 亿元人民币，年复合增长率达 56.9%；

未来预计中国工业废水处理领域市场规模在2025 年将达到 5,341.1 亿元人民币，年复合增长率达 131.0%，未来随着产业端环保力度加大，规模将快速增加。

随着环保政策对于产业端各企业要求逐步趋严，工业废水处理普遍应用于各污水排放企业，市场规模逐步扩大。

未来随着各地工业园区建设的推进，以及政策的引导，工业废水处理的渗透率将快速提高，市场规模将进入加快增速的阶段。

04 水污染治理行业发展趋势分析

（1）水污染治理行业发展趋势包括，拓宽农村污水处理下沉板块、提高行业集中度以及水污染治理智慧化转型。

农村板块

农村乡镇水污染治理板块发展空间巨大，2020 年中国住建部公布的 2019 年统计数据显示，对污水进行处理的建制镇及乡的数量分别为 11186 个和 3156 个，建制镇污水处理覆盖率达到 59.7%，乡级行政区覆盖率达到 33.3%，依然有较大的未覆盖区域规模。市场空间潜力巨大。

国家积极推进农村污水治理，进入提速期，农村污水处理作为中国打造农村美丽村庄的一大关键环节，重视程度逐年提高。

“十四五”提出 2025 年形成可复制、可推广的黑臭水体治理模式，2035 年基本消除农村黑臭水体。农村污水处理板块市场空间将持续释放，成为水污染治理行业的重点关注领域。

行业市场集中度提高

水污染治理行业集中度有待提高，目前的市场集中度距离国际发达国家集中度 50% 以上的水平差距较大，依然具有较大的提升空间；

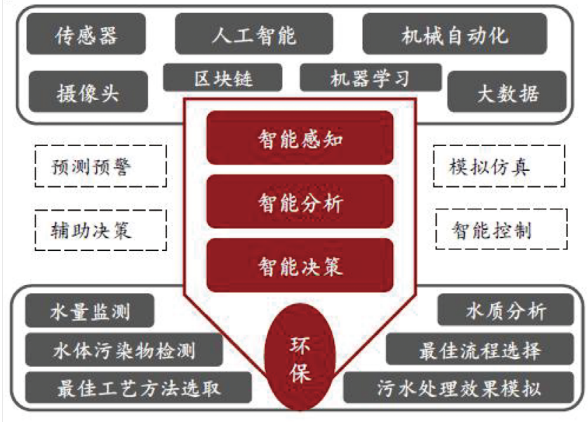
收并购可以通过资源整合实现规模效应，目前水污染治理行业存在区域性垄断现象，行业内收并购可以为企业实现地域扩张、拓宽区域与业务布局，实现规模效应；

行业内收并购如火如荼，并将持续保持，水污染治理领域的领先企业普遍具有业务范围宽、涉及地域广等特征。

近年来业内各大小企业通过收并购的方式整合技术、融合业务领域、共享优质市场资源，并迅速

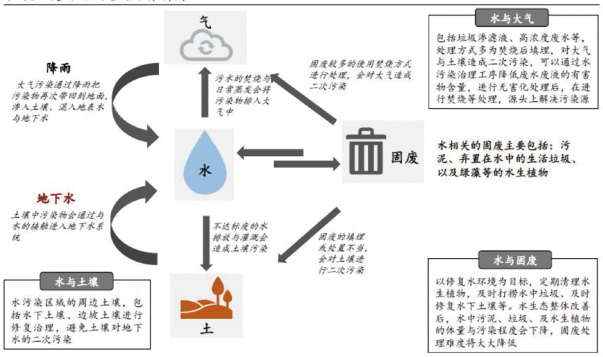
抢占市场。

水污染治理智能化



（2）随着中国环保行业进入系统性治理阶段，水污染治理行业将向“以水为主线，多板块综合治理”的综合环境治理方向转型。

水为主的多板块综合治理分析图



污染治理需要尊重自然演变的过程，改变过去分段粗犷的治理方式，充分考虑到水、气、固废、土四大板块污染的循环逻辑，进行多板块综合治理，取得生态文明的持久胜利；

水污染治理与土壤修复协同。水污染极易通过排放、灌溉等方式把污染处传到给土壤，而土壤污染物会再度借助水源进入地下水系统。

因此，水治理同样需要对水底土壤，边坡土壤等进行综合治理，清除土壤内长期积累的污染源，避免水源二次污染；

水污染治理与大气治理协同。污水通过蒸发与焚烧等途径进入大气环境，而后会通过降雨降雪等途径重回地表，汇入地表水与地下水。

需要对污水污染物进行治理，同时协同污水处理焚烧时的排放处理，达到清洁循环；

水污染治理与固废处理协同。水环境中污染物包括污泥、弃置水中的垃圾以及富营养化导致的水生植物等，而固废处理的焚烧与填埋方式，将把大量污染物释放至土壤与大气，并通过循环再次进入到水体。

在源头上解决问题，需要在水污染处理是以修复水环境为主要目标，采用包括定期清理水生植物、及时打捞水中垃圾，高频处理，就近处理。

水环境改善后，水环境产生的固废体量与污染程度将大大降低，同时缓解固废的处理压力；

水作为污染循环的中心环节。水污染治理在各类场景发挥极为重要的作用，需要加大治理重视程度，加深进行对各版块的延伸与协调处理，完成整个循环体系的污染治理。

附：工业废水处理领域分析



成膜温度对二氧化硅薄膜增强 DBD 臭氧发生的影响

□ 魏林生　南昌大学资源环境与化工学院

摘要：本文通过实验方法研究了二氧化硅薄膜在不同成膜温度下对 DBD 臭氧发生的影响。同时采用热常数分析仪、比表面积测试仪、XPS 分析了负载二氧化硅介质板在不同成膜温度下的导热系数、比表面积和表面羟基。实验结果表明，成膜温度会改变薄膜的比表面积和羟基含量，从而影响二氧化硅薄膜对 DBD 臭氧发生的增强作用。当成膜温度变化范围为 450 ℃ ~750 ℃时，550 ℃成膜温度有最大的比表面积，同时其臭氧浓度、臭氧产率及能量效率也相对最大，在放电电压 7 KV 时，相较于未负载二氧化硅的分别提高了 9.3%，32.9%，0.086%。过高的成膜温度不利于臭氧产生，这是由于负载的二氧化硅薄膜比表面积和表面羟基含量都会大大减小。

关键词：介质阻挡放电；臭氧；二氧化硅催化；成膜温度

臭氧作为一种清洁无污染的强氧化剂，被广泛应用于饮用水净化、医学治疗、污水处理和燃煤烟气净化等诸多领域[1-4]。在商用臭氧发生器中，介质阻挡放电（Dielectric Barrier Discharge，DBD）被很好的运用。近几十年来，人们对臭氧的产生机理、电极材料、放电室结构、气源、电源及其优化进行了大量的研究[5-10]。然而，对于商业臭氧发生器来说，臭氧产生效率的提高长期停滞不前。

对于常规 DBD 臭氧发生器，体反应被认为是臭氧形成的主要途径。除体反应外，壁的表面反应对臭氧形成的化学反应的影响非常微弱，几乎没有引起人们的注意。然而，在某些特定条件下，壁表面也会产生臭氧。Lopaev 等[11] 发现，当放电气压特别小时（ < 1Torr），放电表面比放电空间产生更多的臭氧。放电表面产生的臭氧归功于表面吸附的 O 原子和 O_2 分子。有学者尝试采用填充床反应器，即在放电空间填充固体颗粒，在常压下提高臭氧的产生效率。例如，Jodzis 等[12] 在氧气源 DBD 放电空间中由填充硅粒子，获得臭氧浓度提高了 20~40%。此外，填充 $\gamma-Al_2O_3$ 颗粒、分子筛和玻璃微珠也能有效提高臭氧生成效率。这表明可能存在一种提高固体表面臭氧生成效率的新途径。在 DBD 臭氧发生器中，Wei Lingsheng 等[13] 将不同厚度二氧化硅薄膜负载在介质板上，克服填充床式反应器放电不均匀、热阻高和气体流通易堵塞等诸多缺点，有效提高臭氧浓度达 7.1%，并且表明这种促进是由于比表面积的增大和羟基的影响。王晓娟等人[14] 在溶胶凝胶法制备二氧化硅薄膜时，发现改变成膜温度会很大程度上影响薄膜孔径、空隙分布和吸附量。二氧气化硅薄膜增强 DBD 臭氧发生受其成膜温度的影响，因此研究二氧化硅薄膜的成膜温度对臭氧合成实际运用有重要意义。本文将二氧化硅薄膜负载在介质板上，通过改变成膜温度，来研究成膜温度对薄膜特征和其增强臭氧发生的影响。

1 实验流程

本实验首先采用 Huang W 等[15] 报道的溶胶 – 凝胶法制备了二氧化硅溶胶。使用分析天平（上海

海康 JA303 210 g/0.0001 g）对介质板进行称重，所有称重均进行 3 次取平均值，称重后使用浸渍提拉法把溶胶负载在 DBD 反应器介质板（Al_2O_3 陶瓷板）上，其中提拉速度由自制提拉机控制为 15.0 cm/min。接着，放置烘干箱，80 ℃干燥 20 min，重复浸渍提拉再干燥步骤 3 次。之后再次使用分析天平对负载溶胶后的介质板进行 3 次称重，取平均值计算增重量。最后放置箱式电阻炉进行烘烤烧结 30 min，烧结温度分别为 450℃，550℃，650℃，750 ℃，由此得到四块不同成膜温度的负载二氧化硅薄膜介质板。

本实验 DBD 反应器如图 1 所示。反应器采用单介质板平板型介质阻挡放电结构，通过替换不同成膜温度的负载二氧化硅介质板，得到不同的实验结果。放电反应器有上下两个散热铝板，高压电极采用 1 mm 的不锈钢板，紧贴 1 mm 的介质板（负载不同成膜温度的二氧化硅薄膜介质板或光介质板），低压电极采用带有进出气孔的不锈钢板，低压电极与介质板间的空隙为 1 mm，作为放电反应室。放电空隙由橡胶圈控制，同时保证有效的气密性。本实验采用 99.99% 高纯度纯氧作为气源，由质量流控制仪 MFC DF–07 控制，产生的臭氧由臭氧分析仪 IN2000 进行浓度检测。放电采用交流高压电源 CTP–2000K 供电。使用泰克示波器 MDO3034（350 MHz, 2.5 GS/s, USA) 记录放电的特性。分别使用泰克高压探头 P6015A（75 MHz, USA) 和 Pearson 电流探头 2878（200 MHz, USA) 对施加的电压 (U0) 和电流 (I0) 进行采样。用 Lissajous 图法测定了沉积在反应器中的放电功率。使用泰克无源电压探头 TPP0500B（500 MHz, USA) 监测插入在接地电极和接地之间的转移电荷测量无感电容 (0.47 μF) 上的电压降 UC。放电功率 P、臭氧产率 Y 以及能量效率 η 的计算公式如下所示：

$$P = fC\oint U_0\,dU_C \qquad (1)$$

$$Y = 60C/(P\cdot Q) \qquad (2)$$

$$\eta = Y/\text{理论臭氧产率} \qquad (3)$$

式中：f为放电频率，kHz；C 为无感电容值，μF；$\oint U_0\,dU_C$为 Lissajous 图面积，V^2；C 为臭氧浓度，g/m^3；P 为放电功率，W；Q 为气体流量，L/min。

本实验采用采用瑞典 Hot Disk 公司的 TPS 2500S 热常数分析仪测量光介质板和负载 SiO_2 薄膜介质板的导热系数，采用中国精微高博公司的 JW–BK132F 比表面积及空隙度测试仪测量光介质板和负载 SiO_2 薄膜介质板的比表面积，采用美国赛默飞世尔公司的 ESCALAB250XI X 射线光电子能谱仪测量负载 SiO_2 薄膜介质板表面的元素及价态。

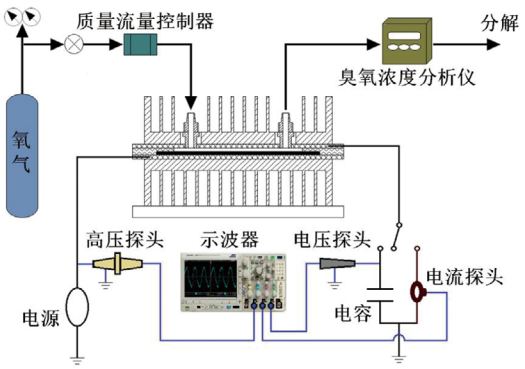


图 1 实验装置图

2 结果与讨论

2.1 成膜温度对比表面积和导热系数的影响

采用热常数分析仪和比表面积及空隙度测试仪测得不同成膜温度（450~750 ℃）下得到的介质板的比表面积 S 和导热系数 K。由图 2 可知，负载二氧化硅薄膜都会使介质板比表面积增大，这是由于二氧化硅薄膜经热处理会出现多孔状，相较于光

滑的 Al_2O_3 陶瓷介质板有更大的比表面积。比表面积受成膜温度影响有非单调非线性的关系，比表面积先增大后减小，在 550 ℃存在最大值。由于二氧化硅薄膜多孔结构的孔径受温度影响较大，文献 [16] 表明在 550 ℃附近有最大平均孔径，该结果与前人相符，说明了我们实验方法的合理性与正确性。同时过高的温度会使晶粒尺寸粗大，破坏多孔结构，甚至会出现烧结现象。这也是薄膜比表面积在 650 ℃热处理时会急剧减少的原因。

由图可知，负载二氧化硅薄膜会使得介质板导热系数突减，然后导热系数受成膜温度影响很小。通过分析天平测得四块负载二氧化硅溶胶的介质板增重量分别是0.0163，0.0159，0.0152，0.0174 g，这说明负载的二氧化硅的量大体一致，同时负载二氧化硅的量相比于介质板的平均重量 52.8942 g 极小。然而烧结的二氧化硅薄膜内部有大量的孔隙，导热系数低至 0.2 W/（m·℃）[17]，这才导致极小量的二氧化硅负载使得介质板整体导热系数突减。导热系数受成膜温度影响很小，这可能是由于在负载量基本相同的情况下，成膜温度很难去通过极小量的二氧化硅去影响介质板的整体导热系数。

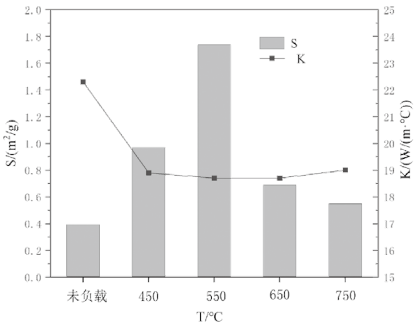


图 2 成膜温度对比表面积和导热系数的影响

2.2 成膜温度对表面羟基的影响

对负载二氧化硅的介质板进行 X 射线光电子能谱（XPS）表面表征，可分析其表面元素及对应的价态信息。如图 3 所示，不同成膜温度的 XPS 图谱具有一致性。不同成膜温度的 XPS 图谱中均存在 Si2s、Si2p、O1s、C1s 元素峰。其中 Si2s、Si2p 元素峰的存在说明二氧化硅均已成功负载在介质板上。而图谱中的 C1s 元素峰可能来自二氧化硅溶胶里的甲基。为了探究不同成膜温度下羟基（–OH）的含量，我们对 O1s 进行分峰拟合，得到 O1s 的精细图谱。图 4 是对 O1s 进行分峰拟合得到的结果，表 1 是其分峰拟合数据表。结果显示，O1s 别分为三个峰，其分别是 Si–O–Si、Si–O–C 和 Si–O–H，峰值点分别为 533.0，532.5 和 533.9 eV，其分别是 Si–O–Si、Si–O–C 和 Si–O–H[18–19]。这说明 O 原子不但和 Si 原子结合形成 O–Si，还与 O 原子和 C 原子形成 O–H 和 O–C。其中 O–H 键作为羟基极有利于等离子放电臭氧在表面的形成，这在大量文献中被证实，作为 Si–O–H 键的含量尤为重要。在图 4 精细图谱中，各键拟合曲线的面积表示其相对含量。随着成膜温度的升高，羟基相对含量持续降低，分别为 27.3%（450 ℃），26.4%（550 ℃），25.6%（650 ℃）和 23.0%（750 ℃）。这说明太高的成膜温度会破坏表面的羟基。

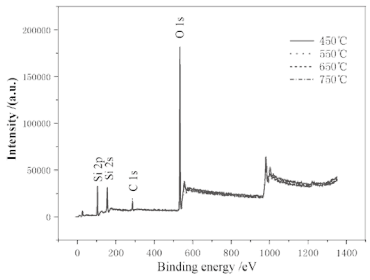


图 3 不同成膜温度的表面 XPS 图谱

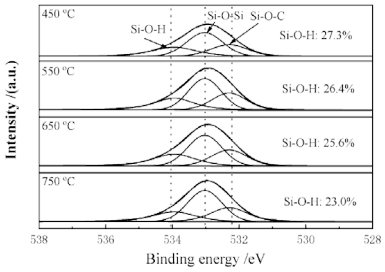


图 4 不同成膜温度的 O1s 精细谱图

表 1 分峰拟合数据表

	Peak	Position	Area	FWHM	RATIO
450℃	Si-O-C	532.3	20838.76	1.31	25.1%
	Si-O-Si	533.0	39554.67	1.25	47.6%
	Si-O-H	533.9	22679.62	1.55	27.3%
550℃	Si-O-C	532.3	21253.60	1.20	28.1%
	Si-O-Si	533.0	34446.54	1.15	45.5%
	Si-O-H	533.9	20000.36	1.40	26.4%
650℃	Si-O-C	532.3	20164.99	1.26	27.1%
	Si-O-Si	533.0	35158.05	1.20	47.2%
	Si-O-H	533.9	19096.89	1.51	25.6%
750℃	Si-O-C	532.3	19923.83	1.31	27.4%
	Si-O-Si	533.0	36078.16	1.21	49.6%
	Si-O-H	533.9	16754.92	1.52	23.0%

2.3 成膜温度对臭氧生成的影响

在气体流量为 1 L/min，放电频率为 5 kHz 的放电条件下，不同放电电压下的臭氧浓度受成膜温度的影响情况如图 5 所示。由图可知，在整体趋势上，随着放电压的增大，臭氧浓度都是先增大后减小的，无论介质板上是否负载二氧化硅薄膜或负载不同成膜温度薄膜，都存在最佳放电电压，本文为 7 KV，此时有最高的臭氧浓度。这是由于电压增大，增加放电空间的高能粒子数量，促进反应进行增加臭氧产生。但是当电压超过临界值（7 kV）时，放电空间温度持续升高，导致臭氧分解速度加剧，此时电压引起的温度增高对臭氧浓度的影响占主导地位，导致了臭氧浓度的下降。

当放电电压为 5 KV 时，臭氧浓度随成膜温度的增大分别是 20.1 g/m^3（未负载），16.7 g/m^3（450 ℃），14.5 g/m^3（550 ℃），11.3 g/m^3（650 ℃），6.7 g/m^3（750 ℃）。介质板上未负载二氧化硅薄膜时，臭氧浓度最大。这是由于负载二氧化硅薄膜会导致介电常数增大 [13]，在低电压时，会使得介质板更难别击穿，从而不易产生微放电。然而这并不能很好的解释，负载同样厚度不同成膜温度的二氧化硅薄膜介质板的臭氧浓度的不同。但是从表面反应却能很好的解释这一现象，Marinov 等 [20] 对放电反应表面进行放电射频预处理，测得反应表面羟基含量明显减小，同时对 O_3 浓度与初始 O 原子浓度进行分析。分析结果表明，羟基对表面臭氧发生具有重要的催化作用，羟基不但促进 $(O+O_2)_{wall} \rightarrow O_3$ 反应的发生，而且还可能会抑制 $(O+O)_{wall} \rightarrow O_2$ 反应的发生，从而提高表面臭氧浓度。为此，成膜温度从 450 ℃升到 750 ℃时，臭氧浓度随着表面羟基含量下降而同步下降。

当放电电压为 7 KV 时，达到最佳放电电压，其臭氧浓度随成膜理温度增大分别是 76.2 g/m^3（未负载），81.5 g/m^3（450 ℃），83.3 g/m^3（550 ℃），79.6 g/m^3（650 ℃），74.5 g/m^3（750 ℃）。其中最大浓度 83.3 g/m^3 是 550 ℃成膜温度下得到的二氧化硅薄膜，其相较与未负载二氧化硅的介质板臭氧浓度提升了 9.3%，这说明二氧化硅作为催化材料负载在介质板上可以很好的促进臭氧的生成。并且充分放电电压下，不同成膜温度得到的臭氧浓度与其比表面积存在正依赖关系，及比表面积越大，一定程度上臭氧浓度越高。这是由于比表面积越大，单位面积的物理吸附点越多，表面反应 O+F → FO、O_2+F → FO_2（F 表示物理吸附点）反应速率越快 [21]，从而提高臭氧浓度。

在大体趋势上来说，比表面积越大的成膜温度，臭氧浓度越高，很难看出羟基含量的影响。然而低电压 5 KV 时，臭氧浓度受比表面积影响不大，主要依赖羟基含量。这是由于物理吸附点通常情况下比化学吸附点在数量上要多两个数量级，物理吸附点的个数是要远远大于化学吸附点的 [21]，提高比表面积通常可以提高臭氧浓度。在放电不充分时，羟基作为强键与物质结合，其相较于物理吸附点有更稳定的吸附力 [22-23]，能更好的提高臭氧浓度。

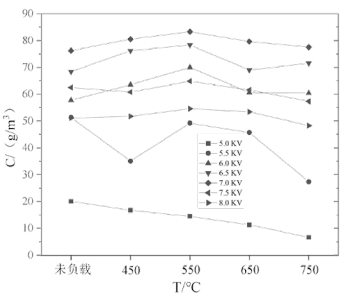


图 5 不同放电电压下成膜温度对臭氧浓度的影响

图 6 是放电电压为 7 KV，放电频率为 5 KHz，气体流量为 1 L/min 时的不同成膜温度对放电功率、臭氧产率及能量效率的影响。由图可知，放电功率在负载二氧化硅薄膜后大幅降低，之后随成膜温度的升高而略微增大。造成放电功率变化的原因，一方面是由于负载二氧化硅薄膜对介质板电容值造成的影响。Wei Linsheng 等 [13] 发现在介质板上负载二氧化硅薄膜会由于微观上存在负载间隙的原因而使得负载后介质板电容值的突增，而薄膜厚度基本不影响负载后介质板的电容值。也就是说，负载二氧化硅薄膜使得介质板电容值突增，导致放电间隙电压减小，使得放电功率大幅降低。介质板电容值基本不受负载薄膜厚度的影响，也很难说介质板电容值受相同薄膜厚度下不同成膜温度的影响，这很难解释放电功率随成膜温度增大而略微增大的原因。这需要从另一方面进行解释，二氧化硅表面由于具有羟基而对电子有较大的吸附作用，放电时表面积累电子较多形成较强的感应电压，降低放电功率。因此，放电功率受表面羟基含量的影响随成膜温度的增大而略微增大。臭氧产率受放电功率和臭氧浓度的共同影响，在实验条件下，随成膜温度增大而先增大后减小，分别为 31.3 g/kWh（未负载），40.6 g/kWh（450 ℃），41.7 g/kWh（550 ℃），38.9 g/kWh（650 ℃），37.2 g/kWh（750 ℃）。在 550 ℃时，臭氧产率达到最大值，达到了 41.7 g/kWh，相较于未负载时提高了 32.9%。同样，能量效率也是评价臭氧发生器的一个重要指标。在臭氧发生器中，能量效率可以通过实际臭氧产率和理论臭氧产率的比值得到。Wei Linsheng 等 [24] 通过建立详细热力学模型，计算出理论臭氧产率为 1211 ± 2 g/kWh。由此我们可以计算出实验条件下的臭氧能量效率分别为 2.58%（未负载），3.35%（450 ℃），3.44%（550 ℃），3.21%（650 ℃），3.07%（750 ℃）。成膜温度 550 ℃时的能量效率比未负载时提高了 0.86%。目前臭氧发生器的能量效率依然很低，能量效率的有效提升是行业和学界需要特别关注的问题。

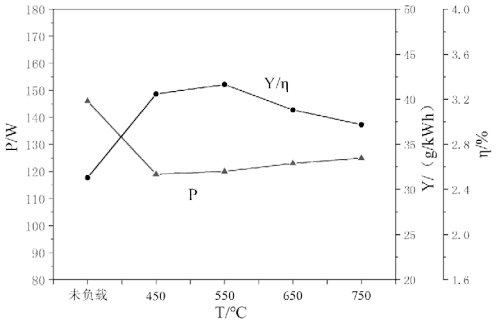


图 6 成膜温度对放电功率、臭氧产率及能量效率的影响

3 结 论

本文定量研究了成膜温度对负载二氧化硅薄膜介质板的比表面积和表面羟基含量的影响。结果表明二氧化硅薄膜的表面积随着成膜温度的升高先增大后减小，在 550 ℃ 是有最大的比表面积。二氧化硅薄膜表面羟基数量随着成膜温度的升高持续降低。

介质板上负载二氧化硅薄膜一定程度上可以有效促进 DBD 氧气源下臭氧的产生，薄膜成膜温度会影响促进效果。在放电充分的情况下（放电电压 5.5 ~8 KV），成膜温度为 550 ℃时， 因为其薄膜具有最高的比表面积而有最好的表现。在最佳放电电压 7 KV 时，其有最高的臭氧浓度、臭氧产率及能量效率，分别是 83.3 g/m3，41.7 g/kWh，3.44%，其相较于未负载的分别提高了 9.3%，32.9%，0.86%。在放电不充分的情况下（放电电压 5 KV），成膜温度为 450 ℃时，因为其薄膜有最高的羟基含量而有更好的表现。这也说明了，通过提高反应表面的比表面积和羟基含量都是提高 DBD 臭氧发生器的臭氧浓度和臭氧产率有效途径。

在放电充分情况下，提高比表面积可以很好的提高臭氧浓度和产率。然而在放电不充分的情况下，提高表面羟基含量是更有效的方法。

参考文献

[1] SONG H J, LEE D H, OH J H, et al. Improvement of Ozone Yield by a Multi–Discharge Type Ozonizer Using Superposition of Silent Discharge Plasma[J]. Journal of the Korean Physical. Society, 2004, 44(5):295

[2] TERANISHI K, SHIMOMUREh N, SUZUKI S, et al. Development of dielectric barrier discharge–type ozone generator constructed with piezoelectric transformers: effect of dielectric electrode materials on ozone generation[J]. Plasma Sources Science & Technology, 2009, 18(4):045011.

[3] PEKÁREK, STANISLAV. Ozone production of hollow–needle–to–mesh negative corona discharge enhanced by dielectric tube on the needle electrode[J]. Plasma Sources Science & Technology, 2014, 23(6):062001.

[4] Wei L S, PENG B F, LI M , et al. A numerical study of species and electric field distributions in pulsed DBD in oxygen for ozone generation[J]. Vacuum, 2016, 125:123 – 132.

[5] 魏林生，李金凤，章亚芳，等 . 混合放电臭氧发生器的电场和电子能量分布 [J]. 高电压技术，2015，41(012):4014–4020.

[6] WEI L S, XU M, ZHANG Y F. Energy Conversion and Temperature Dependence in Ozone Generator Using Pulsed Discharge in Oxygen[J]. Ozone Science & Engineering,2016, 39(1):33–43.

[7] MENG L , YAN Y , QI J , et al. Energy efficiency of an ozone generation process in oxygen. Analysis of a pulsed DBD system[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 155:29 – 37.

[8] MENG L, YAN Y, QI J, et al. Experimental study on ozone generation from oxygen in double surface dielectric barrier discharge[J]. Vacuum, 2018, 157:465 – 474.

[9] NIU G, LI Y, JIE T, et al. Optical and electrical analysis of multi–electrode cylindrical dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor[J]. Vacuum, 2018, 157:465 – 474.

[10] WEI L S, LIANG X, ZHANG Y F. Numerical investigation on the effect of gas parameters on ozone generation in pulsed dielectric barrier discharge[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 20 (12) :125505.

[11] LOPAEV D V, MALYKHIN E M, ZYRYANOV S M. Surface recombination of oxygen atoms in O2 plasma at increased pressure: I. The recombination probability and phenomenological model of surface processes[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2010, 44(1):015201.

[12] JODZIS S. Effect of silica packing on ozone synthesis from oxygen–nitrogen mixtures[J]. Ozone: Science & Engineering, 2003, 25 (1):63 – 72.

[13] WEI L S, DENG Q H, ZHANG Y F. Ozone Generation Enhanced by Silica Catalyst in Oxygen–fed Dielectric Barrier Discharge[J]. Vacuum, 2019, 173:109145.

[14] 王晓娟，殷明志，宋绍忠， 王银涛 . 溶胶 – 凝胶多孔性硅胶薄膜的制备及吸附特性研究 [J]. 离子交换与吸附 2009，25(05):433–441.

[15] HUANG W, REN T, XIA W. Ozone generation by hybrid discharge combined with catalysis[J]. Ozone: Science & Engineering, 2007, 29(2):107 – 112.

[16] GOMÈS S , DAVID L, LYSENKO V, et al. Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso–porous silicon thin films[J]. Acta Amazonica, 2007, 40(21):6677.

[17] MILLER M L, LINTON R W. X–Ray Photoelectron Spectroscopy of Thermally Treated SiO_2 Surfaces[J]. Analytical Chemistry, 1985, 57(12): 2314 – 2319.

[18] GROSS T, RAMM M, SONNTAG H , et al. An XPS analysis of different SiO_2 modifications employing a C 1s as well as an Au 4f7/2 static charge reference[J]. Surface and Interface Analysis, 1992, 18(1):59 – 64.

[19] MUNDRY T, SURMANN P, SCHURREIT T. Surface characterization of polydimethylsiloxane treated pharmaceutical glass containers by X–ray–excited photo– and Auger electron spectroscopy[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000, 368(8):820–831.

[20] MARINOV D, GUAITELLA O, BOOTH J P, et al. Direct observation of ozone formation on SiO_2 surfaces in O_2 discharges[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2013, 46(3): 1–4.

[21] LOPAEV D V，MALYKHIN E M，ZYRYANOV S M . Surface recombination of oxygen atoms in O_2 plasma at increased pressure: II. Vibrational temperature and surface production of ozone[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 44(1): 015202.

[22] ARNE M. VANDENBROUCKE, MORENT R, GEYTER N D, et al. Non–thermal plasmas for non–catalytic and catalytic VOC abatement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195:30–54.

[23] MALIK M A, MINAMITANI Y, SCHOENBACH K H. Comparison of catalytic activity of aluminum oxide and silica gel for decomposition of volatile organic compounds (VOCs) in a plasma catalytic Reactor[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, 33(1):50–56.

[24] WEI L S, DENG H Z, NERETTI G, et al. Ozone yield limit in low temperature plasmas based on thermodynamics[J]. The European Physical Journal D, 2019, 73(7):136.

臭氧协同常温催化氧化技术及工程案例

□ 叶新国　深圳科莱环保科技有限公司

一、项目背景

我国塑料行业有1.34万家塑料加工相关企业，塑料再生是废旧塑料经前处理破碎后直接塑化，之后进行成型加工或造粒，有些情况需添加一定量的新树脂或适当的配合剂如增塑剂、防老剂、润滑剂、稳定剂、着色剂等，再制成再生塑料制品的过程。其改性塑料、特种工程塑料产品的经造粒机进行热熔、拉丝、冷却等造粒加工过程，会产生对环境有害的有机废气污染物排放到大气环境中。

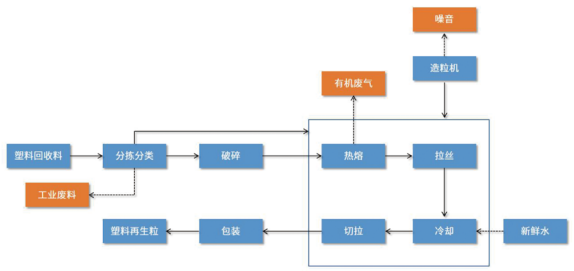


图1 塑料加工过程废气产污环节

塑料造粒机（又称挤出机），该设备具备对塑料进行粉碎、软化、熔融、塑化、拉丝、冷却、切粒、排气等一体化的工序，热塑过程的温度一般控制在160℃～220℃。塑料工业产生的废气主要是破碎、分离等过程中产生的粉尘及塑料造粒再生过程中由于塑料受热而产生的气体，主要是油状增塑剂受热蒸发的油蒸汽，冷却后成油雾夹带在气流中，油雾糟性强。塑料在高温受热熔融后，塑料聚合物受热挥发出游离烃类单体，另一方面塑料添加助剂受热分解挥发产生有机污染物。

（1）含尘废气

塑料干法破碎工序会产生粉尘。部分使用杂混的废塑料进行造粒时，还会产生黑烟，即废塑料因高温炭化产生的。

（2）有机废气

废塑料再生过程有机废气产生的源头主要来自热熔造粒过程中，热塑过程的温度一般控制在140–300 ℃ 之间，该温度范围一般不会造成废塑料发生热解、裂解，但是在高温溶化的过程中仍然会有少量的挥发性较强的有机气体释放出来，有机烃类物质会产生碳氢化合物、苯等有毒有害废气，成分主要有非甲烷总烃、苯、甲苯、二甲苯 等有害气体。

（3）恶臭气体

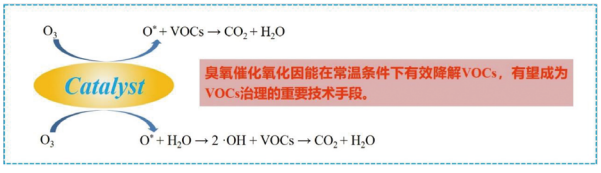
塑料热熔过程会产生废气，如聚苯乙烯加工过程可能会产生苯乙烯，表现为恶臭

（4）酸性废气

含氯废塑料如聚氯乙烯在加工过程中受热会产生少量的氯化氢废气。

二、技术方案

根据塑料加工过程复合型污染特征（颗粒物、VOCs 和异味），采用科莱环保复合型烟雾废气高效净化处理系统“高压静电协同催化氧化技术及装备”高效消除和资源化利用臭氧，强化 VOCs 和恶臭异味降解，最终实现 PM2.5、VOCs 和恶臭异味协同高效深度净化。



光催化协同臭氧催化氧化 VOCs 及恶臭处理技术及设备是粤港空气污染控制研究中心科技成果，其中“臭氧消除及利用新型催化材料及技术”获得广东省人民政府颁发“广东省技术发明奖二等奖”“广东省环境技术进步奖一等奖”，该技术依托于国家自然科学基金、国家重点研发计划等科技项目，适用于中低浓度废气处理领域。



图 2 获奖证书



图 3 研究团队



图 4 研究实验室

区别于目前市面上常见的催化燃烧、沸石转轮浓缩 – 燃烧、RTO 等高温燃烧型设备需要 260℃甚至 700℃以上的高温条件，臭氧催化氧化 VOCs 及恶臭设备（由臭氧发生器或高能紫外灯产生臭氧）可以在低温环境下（T ≤ 80℃，废气温度提高有利于净化系统）高效无选择性氧化中低浓度 VOCs 及恶臭的各种成分。同时，相比其他传统单一 UV 光催化、低温等离子、活性炭吸附等处理技术存在的 VOCs 及恶臭处理效率低、氧化不彻底、存在臭氧副产物等问题，臭氧催化氧化 VOCs 及恶臭设备由于臭氧催化剂反应媒介的强氧化性协同机制和联合作用，在应对中低浓度 VOCs 及恶臭时，只要增加相应臭氧量和催化剂模块即能将保证处理效率，将 VOCs 及恶臭真正有效矿化为 CO_2 和 H_2O，臭氧催化剂复合模块包含臭氧利用和臭氧消除两大模块，保障臭氧的高效利用同时出口无残余臭氧。

光催化联合臭氧催化氧化技术是利用特制高能紫外灯产生的大量高能光子、活性氧、臭氧等强氧化性自由基及高效光催化剂体系在气相反应和气固臭氧催化反应的协同作用产生的多种活性物质，快速摧毁氧化污染物为 CO_2 和 H_2O。相比传统光解和普通光催化而言，联合臭氧催化设备，拥有更多的氧化过程、反应路径，能够提供更多和氧化性更强的活性基团，因此污染物去除和能量利用效率均大大提高。

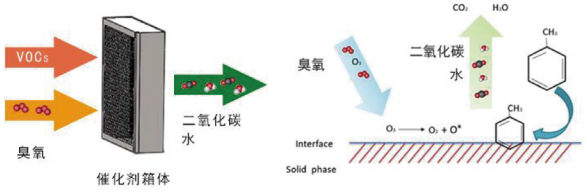
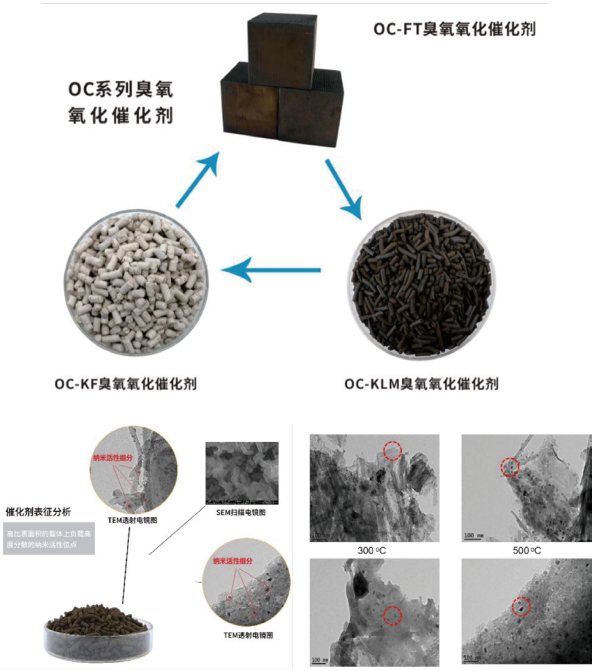




图 3 臭氧催化氧化 VOCs 及恶臭原理

有机废气及恶臭和臭氧（高压静电、UV 高能紫外等产生）先经过混合器充分混合均匀后同时进入臭氧催化材料复合模块，臭氧在自主研发的臭氧催化剂表面吸附后，在催化剂表面活性位点上，臭氧（氧化电位 2.07V）被催化分解形成氧化能力比臭氧更强的强氧氧化性氧自由基和羟基自由基（氧化电位 2.69V 或 2.80V），分解反应过程中生成的强氧化性物种如 O* 和 O_2*（图 3–2），由于其高反应活性和氧化性能，能够快速摧毁氧化 VOCs 及恶臭为无毒的 CO_2 和气态水分子，最终实现臭氧的完全消除和利用。

氧化剂	F_2	·OH	O·	O_3	H_2O_2	HClO	Cl_2	O_2
氧化电位（V）	2.87	2.80	2.69	2.07	1.77	1.63	1.36	1.23



臭氧催化氧化材料 SEM、TEM 图

项　目	臭氧催化氧化技术特征
技术来源	技术成果来源于粤港空气污染控制研究中心，国家自然科学基金和国家重点研发计划科技成果。
技术类别	**属于高级氧化技术：** 又称做深度氧化技术，以产生具有强氧化能力的羟基自由基（·OH）为特点，在催化剂协助下快速摧毁污染物为 CO_2 和 H_2O。
工艺流程	**工艺流程简单，一键启停：** 主体设备包含臭氧发生器（紫外或高压放电产生）和臭氧催化氧化设备。臭氧和 VOCs 及恶臭混合均匀后进入臭氧催化氧化设备，VOCs 及恶臭被快速氧化成 CO_2 和 H_2O，同时臭氧被消除和利用。
设备运维后期管理	**运维简单，固废少：** 全工艺流程常温 / 低温，无高温安全隐患，无复杂阀门切换、无复杂高温温控，运维相对简单。区别于活性炭吸附法的频繁人工更换操作、影响生产，产生大量固废，该技术催化剂 1–2 年内更换或部分更换，大大降低人为维护繁杂管理工作。
降解路径	**催化剂协助下利用臭氧催化氧化 VOCs 及恶臭：** 设备内置有纳米臭氧氧化催化剂，能够高效利用臭氧产生大量自由基，实现臭氧催化氧化高级氧化路径。
安全性反应条件	**条件温和，安全可靠：** 该技术常温或低温（≤ 50℃）条件下净化废气，安全可靠。区别于传统催化燃烧和焚烧的高温反应条件，存在安全隐患以及运维的严格要求。

反应时间	**高效：** VOCs 及恶臭的反应时间在 1s 左右完成，实现 VOCs 及恶臭的真正的分解净化。
杂质影响	**受卤化物杂质影响极小：** 区别于传统的高温催化燃烧，由于高温反应条件，卤素极易同催化剂发生键和反应导致高温型催化发生质变性失活。臭氧催化氧化反应条件温和，受卤素影响极小。但所有工艺对颗粒物去除要求相同。
副产物（二次污染）	**臭氧完全消除和利用：** 降解彻底，矿化率 80% 以上，无二次污染。臭氧不仅可被消除且通过臭氧催化氧化模块资源化利用实现臭氧催化氧化 VOCs 及恶臭作用。
设备启停	**随时启停，系统设置一键启停：** 区别于传统的高温催化燃烧或焚烧技术，该技术可随时启停，且再次开启后不存在复杂二次调试情况。
应用方式	**实现传统技术升级：** 可单独臭氧催化氧化，也可同传统光催化、等离子、高压静电等结合，消除和利用该类设备产生的臭氧，新增净化路径，零能耗提高净化效率，实现传统技术升级。
柔性化设计	**柔性化设计：** 可通过新增臭氧发生器和臭氧催化氧化材料模块，提高净化效率。
政策导向	符合国家的政策指引：（1）其中臭氧催化氧化技术已被国家发改委纳入《VOCs 及恶臭污染控制技术与装备创新平台建设》。 （2）国家生态环境部《2018 年国家先进污染防治技术目录（大气污染防治领域）》公示稿发布，其中臭氧催化氧化技术被列入 2018 年目录挥发性有机工业废气污染治理技术 10 项中的一项。生态环境部发布稿中指出推广技术是经工程实践证明了的成熟技术，治理效果稳定、经济合理可行，鼓励推广应用。 （3）广东省技术发明奖、广东省技术进步奖获奖技术。

三、相关案例图片









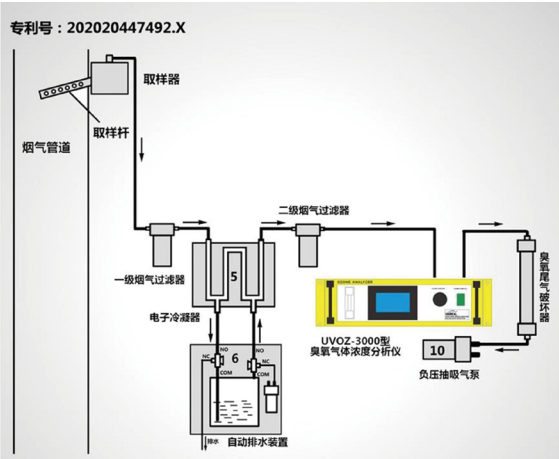
用于臭氧脱硝后残余臭氧浓度分析系统

□ 李淑强　山东智普测控技术有限公司

检测原理：紫外吸收法，用于臭氧烟气脱硝后尾气中的臭氧浓度的检测分析，此系统带有预处理装置，整个工艺流程是负压取样状态，有效的去除掉烟气中的水雾、杂质并且高效的降低了烟气取样的温度，使用检测精度更准确、更可靠。

测量范围：0–100PPM；0–1000PPM（可定制量程）。

专利号：202020447492X



用于臭氧烟气脱硝后的残余臭氧浓度分析系统

一、技术领域

本实用新型涉及臭氧烟气脱硝后的臭氧浓度分析技术领域，尤其涉及用于臭氧烟气脱硝后的残余臭氧浓度分析系统。

二、技术背景

臭氧烟气氧化脱硝技术的基本原理为臭氧氧化法脱硝主要是利用臭氧的强氧化性，将不可溶的低价态氮氧化物氧化为可溶的高价态氮氧化物，然后在洗涤塔内将氮氧化物吸收，达到脱除的目的。

在臭氧同时脱硫脱硝过程中 NO 的氧化机理进行了研究，对臭氧在烟道的投放、布气方式、气相混合方式，温度控制影响、粉尘影响等做了全面的模拟实验，总结了烟构建出 O_3 与 NO_X 之间详细的化学反应机理，该机理比较复杂，在实际试验中，可根据低温条件下臭氧与 NO 的关键反应进行研究。

低温条件下，O_3 与 NO 之间的关键反应如下：

$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$，$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$，$O_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$，$NO_3+NO_2 \rightarrow N_2O_5$，$2NO+O_2 = 2NO_2$，$4NO_2+O_2+2H_2O = 4HNO_3$ 与气相中的其他化学物质如 CO，SO_X 等相比 NOX 可以很快地被臭氧氧化，这就使得 NOX 的臭氧氧化具有很高的选择性。因为气相中的 NOX 被转化成溶于水溶液的离子化合物，这就使得氧化反应更加完全，从而不可逆地脱除了 NOX，而不产生二次污染。经过氧化反应，加入的臭氧被反应所消耗，过量的臭氧可以在喷淋塔中分解。除了 NOX 之外，一些重金属，如汞及其他重金属污染物也同时被臭氧所氧化，烟气中高浓度的粉尘或固体颗粒物不会影响到 NOX 的脱除效率。

三、概 述

用于臭氧烟气脱硝后的残余臭氧浓度分析系统，其组成包括：一级烟气过滤器，双通路电子冷凝器，负压自动排水装置，一级烟气过滤器，臭氧浓度分析仪，臭氧尾气破坏器，负压抽吸气泵（无刷电机）。此系统带有烟气预处理装置，整个工艺流程是负压取样状态，有效的去除掉烟气中的水雾、杂质并且高效的降低了烟气取样的温度，臭氧浓度分析仪具备自动零点校准的功能，整套系统可以实现 24 小时连续运行，可根据烟气臭氧脱硝后残余

的臭氧浓度来实时调整前端臭氧发生器的投加臭氧浓度和产量，有效的避免了烟气臭氧脱硝后逃逸浓度过高和超量排放的问题。

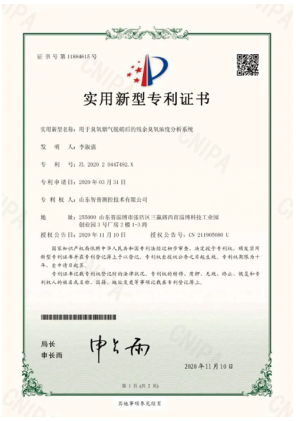
四、产品特性

（1）烟气中的气体成份很复杂，本工艺所采用的臭氧浓度分析仪是紫外吸收法光池臭氧分析仪，但是紫外吸收法臭氧分析仪不允许进入潮湿和带有粉尘的气体，所以本臭氧浓度检测系统要带有预处理功能，紫外臭氧浓度分析仪的量程范围是0–100PPM 或 0–1000PPM，其臭氧浓度分析仪应具备自动校零的功能，可实时自动校准零点，保证零点的稳定性和所检测浓度的准确性。

（2）本臭氧浓度分析系统是负压取样，前端带有预处理系统，取样杆采用 45 度向下斜插方式，且取样杆处带有过滤网，可以有效过滤器烟气中的粉尘，有效去除掉高温烟气所带有冷凝水，使冷凝水可以回流到取样杆再返回到烟道。取样气体再经过一级烟气过滤器，将精密过滤掉烟气中的粉尘；取样气体再经过双通道的电子冷凝器，双通道电子冷凝将会对取样气体进行充分的冷却除湿并且将取样气体的温度降低，冷凝后的水会自然流淌到电子自动排水装置的内部容器，自动排水装置会根据容器内水量的大小进行自动排水；经过双通道电子冷凝器的取样器再经过二级烟气过滤器，以防止前端双通道电子冷凝器失效或烟气中瞬间出现大量的潮湿气体，以对紫外吸收法臭氧分析仪产生影响；干燥和洁净的取样气体可以通过紫外臭氧浓度分析仪对臭氧浓度进行分析和计算，紫外吸收法臭氧浓度分析仪应具备自动校正零点，带有温度和压力补偿功能，并且可以 24 小时连续运行；经过紫外臭氧浓度分析仪后的气体经过臭氧尾气破坏器，将臭氧还原成氧气，样气中已不存在有臭氧气体，然后经过防腐型无刷负压抽吸气泵排出，气泵所抽吸的气体中已没有臭氧气体的存在，可以延长负压抽吸气泵的使用寿命。

五、工艺流程

烟气取样杆以 45 度的方式安装于脱硝烟筒内部，外面与法兰连接，并且在法兰的前端要安装气体过滤网，取样气体再经过一级烟气过滤器，将取样气中的气体再经过精密的过滤，本过滤器需要定期更换过滤芯，以防止堵塞；取样气体再经过双通路电子冷凝器，这个电子冷凝装置属于二级冷凝器，作用是将潮湿的气体充分的干燥，让冷凝水自然流向电子自动排水装置的容器内，电子自动排水装置和双通路电子冷凝器之间必须通过管路连接，以维持管路内的负压力平衡，以使用冷凝水能顺利的流向电子自动排水装置的容器内；取样气体经过双通路电子冷凝器后再经过二级烟气过滤器，本过滤器属于精密过滤器，以防止取样气的湿度过大或双通路电子冷凝器失效后，潮湿的取样气体进入紫外吸收法臭氧浓度分析仪，取样气然后进入紫外吸收法臭氧浓度分析仪，对臭氧浓度进行分析和计算，紫外吸收法臭氧浓度分析仪应具备自动校正零点，带有温度和压力补偿功能，并且可以 24 小时连续运行；然后再经过臭氧尾气破坏器将带有臭氧的气体催化还原成没有臭氧的气体，然后再经过防腐型负压抽吸气泵将没有臭氧的气体排放到空气中，负压抽吸气泵所抽吸的气体中已没有臭氧气体的存在，可以延长负压抽吸气泵的使用寿命。


实用新型专利证书



臭氧处理电厂循环冷却水的研究与应用

□ 冷守琴[1]，李志[1]，黄飞[1]，赵书盈[2]，周云[3]，刘小峰[4]，张耀稳[4]，王志勤[4]

1. 河南铱钶环保科技有限公司　2. 河南豫能控股股份有限公司

3. 河南豫能能源科技有限公司　4. 鹤壁鹤淇发电有限责任公司

针对臭氧技术在电厂循环冷却水系统的工程应用，对其阻垢、缓蚀效果进行了研究。通过气水高效传质、DO_3 控制等关键工艺设计，成功在电厂循环水系统应用，项目运行结果表明：采用臭氧技术改造后，实际运行数据显示，660MW 超超临界机组的夏季运行真空和端差数据稳定，且趋势稳中趋优：真空处于 –（89~95）kPa 范围内，95% 以上的端差处于 0.5~3.5℃范围内；运行 53 天后进行凝汽器性能试验，结果显示凝汽器端差改善 28.27%、凝汽器压力改善 8.21%、低压凝汽器清洁系数提高 29.51%、高压凝汽器清洁系数提高 29.92%，阻垢效果良好，有助于全厂节能降耗；臭氧技术处理后的循环水浊度、COD、氨氮等各项指标均优于国标要求，且细菌总数 < 3000CFU/mL，降低生物污垢存在风险；不锈钢腐蚀速率远小于 0.005mm/a、总铁远小于 0.5mg/L、总铜未检出、pH 在 7~9 范围内，实现良好的缓蚀效果。臭氧技术处理循环冷却水，绿色环保的同时具有显著的环境社会效益和一定的经济效益。该技术应用研究成果可为电厂循环冷却水处理提供高效、低成本的“零”外排新思路。

0 引 言

我国是缺水严重国家，人均水资源占有量仅占世界人均水平的 1/4，水资源短缺问题已经成为限制经济和社会可持续发展的重要因素[1]。国家颁布的《节约能源法》、《环境保护法》、“水十条”等法规，对工业企业用水量、排水量和排水水质要求日益严格。

循环冷却水用量占工业用水总量的 50%~90%[2]，占比巨大。为提高水务管理水平，再生水回用于循环冷却水系统作为补充水、提高循环水浓缩倍数，是水资源短缺地区提高水资源利用率的主要手段。但由于再生水水质较差、水中氮、磷和 COD 等营养物质含量高，且浓缩倍数的提高，会提高换热器结垢、腐蚀、微生物滋生的风险，以致影响换热设备传热效率，降低设备使用寿命[3-4]。

随着水处理研究工作的深入开展，大量的实践和研究结果表明，化学药剂处理循环冷却水的效果受到人为因素影响，浓缩倍数的提升亦受到限制，且会给环境带来二次污染[5]。因此，能在运行中长期有效保持换热器清洁并提高循环水利用率，避免药剂产生的环境污染，实现节能减排、环保增效的技术是循环冷却水处理的重点研究方向。臭氧处理作为一项绿色、高效的循环水处理技术，受到广泛重视。

臭氧氧化性极强，氧化还原电位为 2.07V，仅次于氟，常被用于杀菌消毒、除味脱色、分解有机物等，在水处理行业应用广泛。

在间冷开式循环水系统，水温常在 25~40℃，此条件下环境空气和补水引入的营养物质及充足太阳光照，有利于微生物的繁殖。由于微生物的参与，间冷开式循环水系统中垢的形成原因难以用单纯的化学理论解释。水垢与污垢在形成过程中彼此混杂，且存在互相促进的黏聚作用或催化作用[6]。

臭氧在间冷开式循环水系统中的投加，可使水

中有机物、微生物发生分解、断裂，生物膜破坏、生物黏泥大大减少，进而使碳酸钙等无机析出物无法附着。此外，有研究表明臭氧氧化垢层基质中的有机成分，使垢层变松脱落；臭氧在水中释放的单原子氧，容易吸附在金属表面，阻止成垢物在金属表面的附着；臭氧还能破坏水中的氢键使成垢的阴阳离子难以结合形成沉淀；臭氧可致碳酸钙晶格畸变，结构疏松，阻止成垢物质生长、附着[6-7]。

臭氧作为强氧化剂，其缓蚀机理和铬酸盐缓蚀剂作用相似，主要表现为冷却水中活泼的氧原子（O）与亚铁离子反应后，在阳极表面形成一层含 γ-Fe_2O_3 的氧化物钝化膜。这种膜薄而致密，与金属结合牢固，阻碍水中溶解氧扩散到金属表面，达到缓蚀作用。其次，含低浓度臭氧的水，pH 值为 8~9，不利于化学腐蚀发生。再次，臭氧能有效杀灭噬硫菌、噬铁菌等微生物，防止微生物点蚀[8-9]。

将臭氧用于循环冷却水系统处理以起到阻垢缓蚀作用，在国内外已有大量研究。相关文献研究表明，臭氧作为兼具阻垢－缓蚀－杀菌多项功能的单一水处理剂，使循环水系统在较高浓缩倍数下安全运行，有效改善换热器清洁状态[10-11]。

1970 年美国学者 Odgen 应用臭氧处理循环冷却水，证明使用臭氧法具备独特的优势[12]，第五十一届国际水会议上，Pryor.A 首次做了《臭氧冷却水处理的特点与经济性》的报告，介绍了全美水处理公司利用该技术处理 130 多座冷却塔的处理效果，并得出的结论：以臭氧作单一的水处理药剂技术，能够取代传统处理技术，同时还可以进行阻垢缓蚀和杀菌灭藻[13]。20 世纪 90 年代开始，清华大学、哈尔滨工业大学等研究院校对臭氧处理循环冷却水开展相关实验研究[10, 14]。

本文结合实际运行案例数据，详细分析臭氧处理循环冷却水的阻垢缓蚀效果，以及臭氧技术改造带来的经济、社会效益。

1 研究对象与方法

1.1 研究对象

为积极响应国家环保政策，切实提高电厂水务管理水平，河南 2 个发电厂采用臭氧技术对循环水系统进行了改造（改造概况见表 1），替代原有杀菌剂和阻垢缓蚀剂，优化处理效果。本文对 2 个电厂采用臭氧技术改造后的循环水系统处理效果进行分析研究。

项目 A 为某 2×3000kW 自备电厂，该电厂双机组配置 3 座机械风冷冷却塔和 2 台循环水泵，最大循环水量为 2400m^3/h，保有水量 2000m^3。凝汽器和相关辅机材质为 HSn70-1 黄铜。循环水补充水为地表水，改造前采用阳离子交换法降低硬度，但劳动强度大且运行费用高，系统存在污堵和点蚀问题。采用臭氧技术改造后，补充水直补循环水系统，提升浓缩倍数，改善凝汽管换热效果并有效缓蚀。

表 1　研究对象概况

项目	项目 A	项目 B
单位	某 2×3000 kW 余热发电厂	某 2×660 MW 超超临界火电厂
循环水量/（$m^3 \cdot h^{-1}$）	2400	129090
保有水量/m^3	2000	50000
补充水水源	地表水	城市中水
换热器材质	HSn70－1 黄铜	317L 不锈钢
改造要点	省却补充水阳离子交换的预处理工艺，原水直补循环水系统，提升浓缩倍数，改善凝汽管换热效果并有效缓蚀	将循环水设计浓缩倍数从 4.85，提高至 8.5，实现循环水排水供脱硫和消防系统利用，不外排

项目 B 为某 2×660MW 超超临界火电厂，为实现节水、节能、减排，按分步实施的原则实现废水零排放。该电厂每台机组配置一座淋水面积为 9000m^2 的逆流式自然通风冷却塔和 2 台循环水泵，满负荷时，设计总循环水量为 140257m^3/h，实际总循环水量为 129090m^3/h，保有水量 50000m^3。凝汽器和辅机材质均为 317L，循环冷却水补充水

以城市中水为主要水源，补充水预处理系统采用石灰软化工艺。在采用臭氧改造前，循环水浓缩倍数设计值为 4.85，臭氧改造后，设计循环水浓缩倍数提高至 8.5，实现了循环水排水供脱硫和消防系统利用，不外排。

1.2 研究方法及工艺设计

1.2.1 试验依据及检测方法

本研究中凝汽器性能测试遵循以下规范：Standardsforsteamsurfacecondensers，tenthedition，HeatExchangeInstitute（HEI），2006（美国传热学会标准）；《汽轮机热力性能验收试验规程》（GB/T8117.1–2008）；《凝汽器与真空系统运行维护导则》（DL/T932 – 2005）；《表面式凝汽器运行性能试验规程》（DL/T1078 – 2007）；水和水蒸汽性质表：国际公式化委员会 IFC–1967 公式。项目运行效果评估中的指标检测方法列于表 2。

表 2　检测方法

检测指标	检测方法
总铁	GB/T 14427 – 2017
氯离子	GB/T 15453 – 2018
细菌总数	GB/T 14643.2 – 2009
电导率	GB/T 6908 – 2018
pH	GB/T 6904 – 2008
浊度	DL/T 809 – 2016
总硬度	GB/T 6909 – 2018
氨氮	HJ 535 – 2009
CODcr	GB/T 14420 – 2014
总磷	GB/T 6913 – 2008
全碱度	GB/T 15451 – 2006

1.2.2 臭氧气体制备及经济效益核算方法

环境空气经空压机压缩成为高压空气，再经冷干机冷却干燥后储存在空气储罐，空气储罐的空气输送至制氧机制备为高纯度的氧气储存在氧气储罐，氧气经过臭氧发生器高压放电制备成高浓度、高压力的臭氧气体。

项目的经济效益核算：节水效益依据《工业循环冷却水处理设计规范》（GB/T50050–2017）进行计算，结合电厂实际用水价格计算；节能效益计算基于凝汽器性能测试的真空改善数值，结合电厂所用汽轮机的背压对热耗修正曲线，计算热耗改变数值，进而计算标煤节约量，核算节煤效益。节省化学药剂效益来自项目改造前的厂内统计数据。臭氧系统电耗增加根据系统设备运行功率进行核算。

1.2.3 高效传质设计

为取得臭氧技术的工艺效果，须保证臭氧充分溶解于水中并保持一定的浓度，所以需要设计高效率的气水传质装置，将臭氧气体混合溶解于水。传质效率（即气体溶解于水中的效率，以下简称“MTE”—MassTransferEfficiency）越高，达到工艺所需水中臭氧浓度所需的臭氧量越少，臭氧发生器及其配套设备的选型可越小，投资和运行成本也越低。

1.2.4 臭氧投加量确定

根据建设项目循环冷却水补充水水质，依据《臭氧处理循环水冷却水设计规范》（GB/T32107–2015），进行臭氧投加量的设计。由于不同项目水质不同，水体中消耗臭氧的成分不同，对臭氧的消耗量不定，不同水体、不同水质、不同工况下的臭氧消耗量，均先行小试试验，根据试验结果指导工程臭氧投加量设计。

1.2.5 DO_3 控制设计

注入循环冷却水中臭氧浓度（DO_3），在符合《臭氧处理循环水冷却水设计规范》（GB/T32107–2015）的同时，还要对浓度进行精确控制。循环水中臭氧浓度不足，会影响处理效果；浓度过高，则会增加设备系统（包括空压机、制氧机、冷干机、臭氧发生器和冷冻机）生产臭氧的能耗，造成浪费。因此，通过自控系统，实时、连续、自动地将循环水中臭氧浓度控制于合适水平。

1.2.6 防臭氧逸散设计

为充分利用臭氧，同时防止臭氧逸散环境造成危害，采用以下措施：一是臭氧现制现用，不存储，并在臭氧制备车间设置臭氧浓度监测仪表，根据《环境空气质量标准》设置报警限值，一旦发生臭氧泄

漏报警，整个设备系统自动断电，不再生产臭氧；二是臭氧气体在带压密闭管道注入，防止臭氧逸散；三是通过水中臭氧浓度精准控制，经过换热器和冷却塔后无多余臭氧逸散环境。

2 结果与讨论

为分析 2 个项目的实际运行效果，对项目的补充水及循环水水质、凝汽器阻垢缓蚀效果进行数据分析。

2.1 水质分析

以项目 B 为例，对循环水系统的补充水和 2 个机组的循环水进行水质分析。采用臭氧技术改造后，2018 年 10 月至 2019 年 10 月水质数据范围如表 3 所示。

表 3 项目 B 水质数据

项 目	补充水	1 号循环水	2 号循环水	国标
浊度/NTU	0.5～3.3	0.5～1.0	0.5～2.8	≤20
电导率/(μS·cm^{-1})	800～1020	3300～5500	3200～7300	–
总硬度/(mg·L^{-1})	230～440	850～1650	1000～1980	–
总碱度/(mg·L^{-1})	290～440	190～400	150～490	–
Cl$^-$/(mg·L^{-1})	75～120	450～800	460～1000	1000
COD/(mg·L^{-1})	20～50	15～40	11～45	150
氨氮/(mg·L^{-1})	0.3～1.1	0.1～0.9	0.02～0.6	10
总磷/(mg·L^{-1})	0.1～0.54	0.02～0.3	0.02～0.16	–
细菌总数/(CFU·mL^{-1})	2000～30000	200～2700	100～2900	100000

注：总硬度、总碱度以 $CaCO_3$ 计、总磷以 P 计。

由表 3 数据可见，项目 B 在运行期间，循环水的补充水水质较为稳定，基本符合再生水用于循环水补充水的水质要求。补充水的总硬度、总碱度和细菌总数相对较高，循环水系统具有相对较高的污堵风险，因此需要对循环水系统进行高效处理。从循环水水质可见，各项指标均优于国标要求，同时细菌总数含量较低，生物污垢存在风险低。

2.2 阻垢效果分析

2.2.1 换热效率提升

为评价臭氧处理循环水的阻垢效果，对项目 B 开展了改造前后凝汽器性能对比测试，并以清洁系数、端差（热值差，下同）、真空等指标的变化进行了评价。

第三方机构对项目 B 的 2 号机组进行凝汽器本底性能试验和臭氧系统运行 53 天后凝汽器性能试验，两次试验结果修正到相同凝汽器热负荷、相同冷却水进口温度和相同冷却水流量条件下进行对比分析，相同热负荷工况（以凝汽器本底性能试验热负荷为基准）下凝汽器性能对比结果如表 4 所示。

表 4 本底试验和臭氧系统运行 53 天后凝汽器性能对比结果

项 目	本底	臭氧改造后
修正后的凝汽器平均传热端差/℃	5.20	3.73
修正后的凝汽器平均压力/kPa	4.75	4.36
低压凝汽器运行清洁系数	0.61	0.79
高压凝汽器运行清洁系数	0.73	0.89
循环水应用臭氧技术对凝汽器的影响效果（凝汽器平均端差下降值）/℃	1.47	
循环水应用臭氧技术对凝汽器的影响效果（凝汽器平均压力下降值）/kPa	0.39	
凝汽器平均端差下降百分比/%	28.27	
凝汽器平均压力下降百分比/%	8.21	
低压凝汽器运行清洁系数提高百分比/%	29.51	
高压凝汽器运行清洁系数提高百分比/%	21.92	

从表 4 可知，以 2 号机组凝汽器热负荷 2425875MJ/h（对应于本底 600MW 工况热负荷）为基准，在设计冷却水进口温度为 20℃、设计冷却水流量为 64350m^3/h 条件下，凝汽器本底试验传热端差为 5.20℃，凝汽器压力为 4.75kPa，臭氧系统运行 53 天后，凝汽器传热端差为 3.73℃，凝汽器压力为 4.36kPa。与凝汽器本底试验对比，凝汽器传热端差降低约 1.47℃，压力降低约 0.39kPa；凝汽器传热端差降低约 28.27%，压力降低约 8.21%。臭氧系统运行 53 天后，低压凝汽器运行清洁系数由 0.61 提高至 0.79，提高 29.51%；高压凝汽器运行清洁系数由 0.73 提高至 0.89，提高 21.92%。应用臭氧技术后，凝汽器真空和端差改善，运行清洁系数明显提高，体现了该技术的阻垢效果。

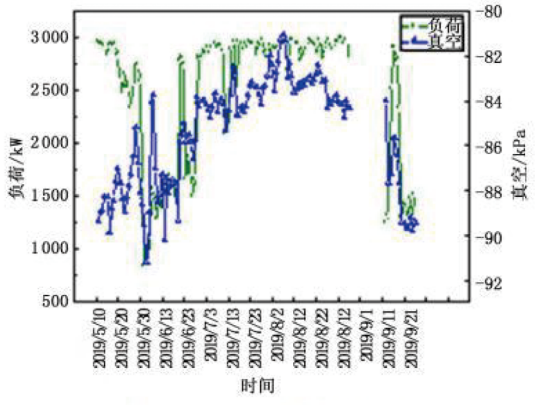


图 1　项目 A 2 号机组真空趋势

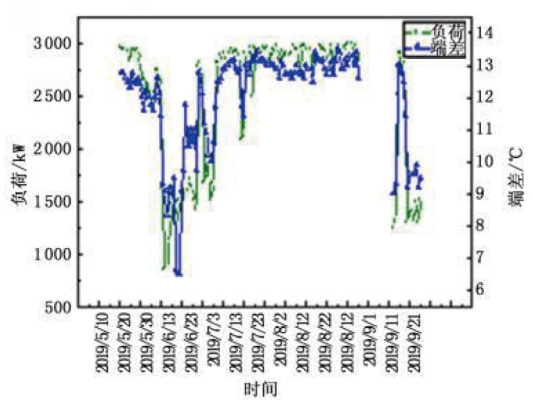


图 2　项目 A 2 号机组端差趋势

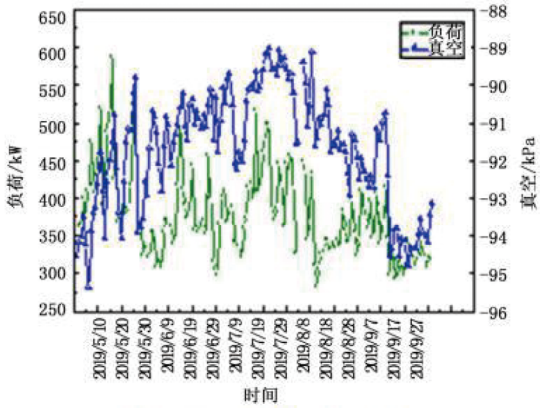


图 3　项目 B 1 号机组真空趋势

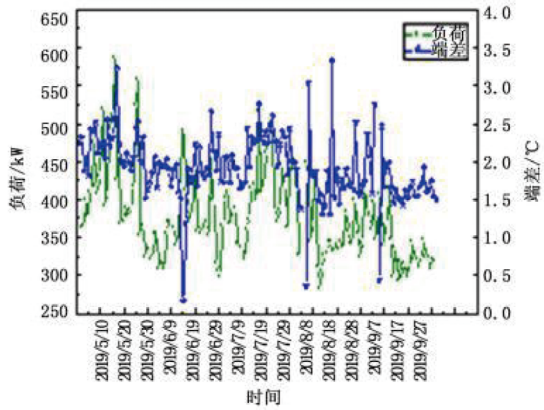


图 4　项目 B 1 号机组端差趋势

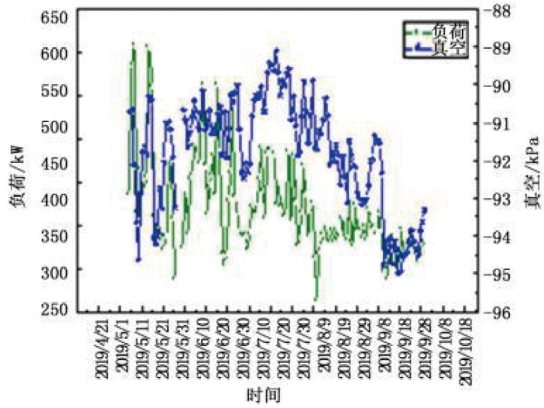


图 5　项目 B 2 号机组真空趋势

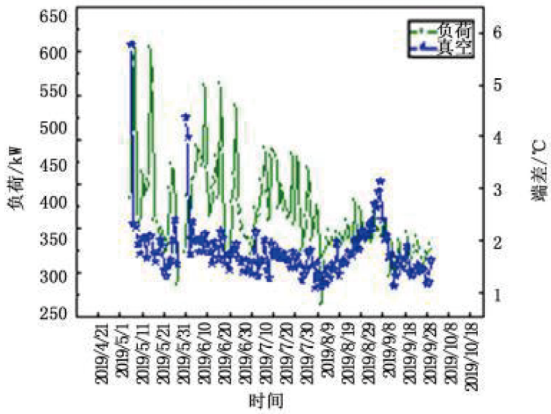


图 6　项目 B 2 号机组端差趋势

2.2.2 凝汽器真空、端差运行趋势

2 个采用臭氧技术改造的项目均自 2018 年运行至今，项目运行人员采集了部分时段凝汽器真空和端差实际运行值，数据绘图，并进行运行趋势定性分析，以评估臭氧处理循环冷却水的阻垢效果。重点选取结垢风险最高的 5~9 月数据进行分析，如图 1~6 所示。

从图 1~6 中可见，夏季运行期间，2 个项目机组负荷均较平稳，真空与端差波动主要随负荷波动，且数据相对稳定，整体趋势保持向优。此期间，项目 A 真空运行数据处于 –（81~91）kPa 范围内，端差运行数据处于 6.5~13.5℃范围内。项目 B 的 1 号和 2 号机组真空运行数据均处于 –（89~95）kPa 范围内，1 号机组端差运行数据处于 0.5~3.5℃

范围内，2 号机组除因负荷突变导致的个别数据达到 4~5℃外，95% 以上端差处于 1~2.5℃范围内。2 个项目凝汽器真空和端差运行数据良好，反映了采用臭氧技术改造的阻垢、脱垢效果。

2.3 缓蚀效果分析

2.3.1 pH、总铁、总铜

为分析臭氧技术改造后的缓蚀效果，在臭氧系统正式运行的一年内，由第三方水质检测机构每 1~2 月取循环冷却水水样检测分析 pH、总铁、总铜，数据如表 5、表 6 所示。

表 5　项目 A 总铁、pH、总铜检测结果

时间	pH	总铁/（mg·L^{-1}）	总铜/（mg·L^{-1}）
2018 年 3 月	8.98	<0.02	
2018 年 4 月	8.75	<0.02	
2018 年 5 月	8.27	<0.02	
2018 年 7 月	8.89	<0.02	未检出
2018 年 8 月	8.53	<0.02	
2018 年 12 月	8.62	<0.02	

表 6　项目 B 总铁、pH 检测结果

时间	pH		总铁/（mg·L^{-1}）	
	1 号循环水	2 号循环水	1 号循环水	2 号循环水
2018 年 10 月	8.33	8.69	0.03	<0.02
2018 年 11 月	7.84	–	<0.02	–
2019 年 1 月	7.85	7.8	0.31	0.29
2019 年 4 月	8.01	–	<0.02	–
2019 年 5 月	8.43	8.69	<0.02	<0.02
2019 年 7 月	7.33	8.25	<0.02	<0.02
2019 年 9 月	7.62	8.3	<0.02	<0.02
2019 年 10 月	–	7.7	–	<0.02

结果显示循环水 pH 保持弱碱性，有利于缓蚀；两个项目的循环水中总铁满足标准 DL/T300–2011 规定：（≤ 0.5mg/L）及标准 GB/T50050–2017 规定：（≤ 2.0mg/L）的要求；项目 A 的循环水中总铜未检出。以上检测结果表明采用臭氧处理后的循环水系统缓蚀效果良好。

2.3.2 腐蚀速率

项目 B 在循环水采用臭氧高效水处理系统期间，分别在 2 个机组的凝汽器入口处安装模拟监控装置。第三方检测机构悬挂 TP316、TP317 不锈钢腐蚀试片进行腐蚀速率检测，此期间试片表面流速约为 1.04m/s，结果如表 7 所示。测试结果显示，在凝汽器入口循环水水温条件下，TP316 和 TP317 不锈钢材料的均匀腐蚀速率均满足标准 GB/T50050–2017 的规定（≤ 0.005mm/a）要求。

表 7　项目 B 试片均匀腐蚀速率测试结果

项目	试样面积/cm^2	初始重量/g	最终重量/g	失重/g	挂片时间/h	腐蚀速率/（mm·a^{-1}）
TP316（1 号机组循环水）	13.210	9.1362	9.1355	0.0007	3192	0.00018
	13.210	9.1296	9.1290	0.0006	3192	0.00016
	13.240	9.2192	9.2187	0.0005	3192	0.00013
	13.240	9.1926	9.1921	0.0005	3192	0.00013
TP317（2 号机组循环水）	12.720	6.9249	6.9247	0.0002	269	0.00064
	12.688	7.1281	7.1279	0.0002	269	0.00064
TP316（2 号机组循环水）	13.257	9.0675	9.0673	0.0002	269	0.00062
	13.282	9.1203	9.1202	0.0001	269	0.00031

2.4 效益分析

2 个火电厂的循环冷却水系统采用臭氧协同技术改造后，既节水减排，减少水资源费和废水深度处理费用，又降本增效，提高了资源利用率，还节约了化学药剂费用。

以项目 B 为例，改造后取得的经济效益按设计年利用小时 5500h 计算，则：

节水效益：依据《工业循环冷却水处理设计规范》中 5.0.6 的公式计算。循环水量按照满负荷 130000m^3/h 计，循环冷却水进出水温差平均 10℃计，根据气温对应 k 值取全年均值 0.001268。浓缩倍数从 4.85 提升至 8.50，年节水量 116 万 t，补充水单价为 1.3 元 /m^3，则节约水费 151 万元。

节煤效益：根据凝汽器性能测试结果，凝汽器压力降低 0.39kPa；依据汽轮机厂家提供的背

压与热耗曲线图，凝汽器压力在 4.9~12kPa 区间时，凝汽器压力每降低 1kPa，热耗率降低 1.3%，则节煤量 = 额定热耗 ×1.3%×0.39÷ 标煤热值 ×660×103×2×5500×10−6，其中额定热耗为 7426kJ/（kW·h），标煤热值 29307kJ/kg，则节煤量为 9293t 标煤 /a。

按照平均入炉含税标煤价 764 元 /t 计算，年节约费用：9293×764 ≈ 710 万元。

节省化学药剂效益：根据项目改造前电厂统计数据，每年平均使用阻垢缓蚀剂及杀菌剂 260t，费用为 130 万元。

臭氧系统电耗：臭氧系统设备运行功率为 498kW，年耗电量为 498×5500 ≈ 274 万（kW·h），厂用电成本价 0.385 元 /（kW·h），则年用电费用约 105 万元。

采用臭氧技术改造后，项目 B 取得的经济效益显著，数据汇总如表 8 所示。

表 8　项目 B 经济效益

项目	数据	费用 /（万元·a^{-1}）
节水	116 万 t/a	151
节煤	9293 t 标煤 /a	710
节省化学药剂	260 t/a	130
电耗增加	274 万（kW·h）/a	105
综合效益	–	886

注：以设计年利用小时 5500 h 计算。

3 结 论

（1）采用臭氧技术处理循环冷却水，省却了阻垢缓蚀剂和杀菌剂等药剂投加，绿色环保。

（2）采用臭氧技术改造后，两个项目的夏季运行真空和端差均稳定且趋势向优。对于 660MW 的超超临界机组，真空运行数据均处于 –（89~95）kPa 范围内，95% 以上端差处于 0.5~3.5℃范围内。反映了采用臭氧技术改造的阻垢、脱垢效果。

（3）采用臭氧技术改造后，项目 B 经过凝汽器性能测试，结果显示，经过 53 天的运行，凝汽器端差改善 28.27%、凝汽器压力改善 8.21%、低压凝汽器清洁系数提高 29.51%、高压凝汽器清洁系数提高 29.92%，阻垢效果良好，有助于全厂节能降耗。

（4）采用臭氧技术处理的循环冷却水系统，不锈钢腐蚀速率远小于 0.005mm/a、总铜未检出、总铁远小于 0.5mg/L、pH 在 7~9 范围内，实现了良好的缓蚀效果。

（5）经臭氧技术处理的循环冷却水系统，浊度、COD、氨氮、细菌总数等各项水质指标均优于国标要求，优化了水质。同时循环水浓缩倍数提升，在夏季达到甚至超出设计值，具有显著的节水减排作用。

团体标准《质子交换膜电解臭氧发生装置》

□ 中国环保机械行业协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1— 2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国环保机械行业协会提出并归口。

本文件起草单位：清华大学、青岛爱侬康科技产业有限公司、青岛饮料集团有限公司、北京首创生态环保集团股份有限公司、北京科技大学、清华苏州环境创新研究院、同济大学、北京化工大学、北京市市政工程设计研究总院有限公司、山东省城市供排水水质监测中心。

本文件主要起草人：孙文俊、刘凤艳、王达、陈仲赟、于明基、蔡然、李子富、楚文海、徐斌、王洋、贾瑞宝、王晓慧、李培成、崔利峰、闫枫、张元娜、吴芳芳、冷凤、宋武昌、李桂芳、马国峰、范红心、石景东、臧家乾、杨建伟、王光春、张洪良、张建。

本文件为首次发布。

1 范 围

本文件规定了用于质子交换膜电解臭氧发生装置的型号标识、要求、检验、包装、运输和贮存。

本文件适用于采用质子交换膜电解产生臭氧产品的设计、生产、检验和选用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的，所列文件其后的最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 2423.8 电工电子产品环境试验第 2 部分

GB 4706.1 家用和类似用途电器的安全 第 1 部分：通用要求

GB 5749 生活饮用水水质卫生规范

GB/T 18202 室内空气中臭氧卫生标准

GB/T 20042.1 质子交换膜燃料电池 第 1 部分：术语

GB/T 22090 冷热饮水机

GB 28232 臭氧消毒器卫生要求

GB 38598 消毒产品标签说明书通用要求

3 术语和定义

GB/T 20042.1、GB 28232 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 质子交换膜 proton exchange membrane PEM 以质子为导电电荷的聚合物电解质膜。

3.2 质子交换膜电解臭氧发生单元 PEM electrolytic ozone generating unit 由阳极、质子交换膜、阴极等核心部件构成，能产生臭氧气体的基本单元。

3.3 质子交换膜电解臭氧发生装置 PEM electrolytic ozone generating apparatus 由多个质子交换膜电解臭氧发生单元组成的臭氧发生装置。

3.4 臭氧产量 ozone production 臭氧发生装置单位时间产生的臭氧量。常用单位为毫克每小时（mg/h）或克每小时 (g/h)。

3.5 臭氧浓度 ozone concentration 臭氧发生装置产生的单位体积气体或水中所含臭氧量。常用单位为毫克每升 (mg/L) 或克每立方米 (g/m^3)。

3.6 臭氧泄漏量 amount of ozone leakage 臭

氧发生装置正常运行时，测量周围环境一小时内平均臭氧浓度。常用单位为毫克每立方米 (mg/m^3)。

3.7 臭氧发生装置电耗 ozone generating apparatus power consumption 臭氧发生装置产生单位臭氧所消耗的电能。常用单位为千瓦时每千克 (kW·h/kg)。

3.8 臭氧产生效率 ozone production efficiency 单位时间内单位有效面积的电极产生臭氧的能力。常用单位为毫克每小时每平方厘米 (mg/h/cm^2)。

4 要 求

4.1 一般要求

4.1.1 组成

质子交换膜电解臭氧发生装置由电解臭氧发生单元、尾气消除单元和控制单元组成。

4.1.2 标签

依据《消毒产品标签说明书管理规范》卫监督发[2005]426 号的规定，由商标名（或品牌名）、型号、通用名、属性名组成。

每台质子交换膜电解臭氧发生装置在其适当的位置应有下列标识：

a）产品名称与型号；

b）产品编号；

c）额定电压；

d）额定功率；

e）生产批号或生产日期；

f）制造厂全称。

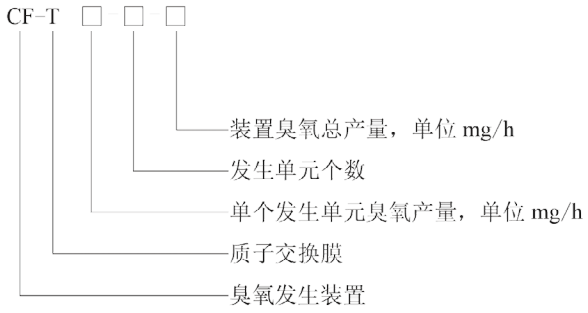
注：如有特殊要求，制造厂商也可和订货方共同商定。

4.1.3 外观

臭氧发生装置不应有机械损伤，表面应光滑平整。

4.2 型号标识

质子交换膜电解臭氧发生装置的型号标识应符合下列格式。



示例：CF–PEM 800–5–4000，表示质子交换膜电解臭氧发生装置，包含 5 个臭氧产量为 800 mg/h 的发生单元，臭氧总产量为 4000 mg/h。

4.3 技术要求

4.3.1 质子交换膜电解臭氧发生装置，应选用耐臭氧的质子交换膜和贵金属及其合金材质的电极。

4.3.2 接触臭氧的部件，应使用耐臭氧材料。

4.3.3 所使用的去离子水，电导率不应大于 5 μS/cm。

4.3.4 去离子水适宜温度范围 5 ℃～ 35 ℃。

4.3.5 应有去离子水液位控制和报警功能。

4.3.6 质子交换膜电解臭氧发生装置正常运行时，不应有水的泄露，具有水路密封性。

4.3.7 质子交换膜电解臭氧发生装置，应设置安全保护装置。臭氧压力不应超过 0.15 MPa，当压力过高时，安全保护装置（包含臭氧尾气破坏单元）应能一秒钟之内启动运行，无外排臭氧气体。

4.3.8 质子交换膜电解臭氧发生单元，臭氧产生效率不应小于 70 mg/cm^2/h。

4.3.9 质子交换膜电解臭氧发生装置，初始臭氧产量应在其标示值 ±10% 的范围内，臭氧浓度不应小于 140 mg/L。

4.3.10 质子交换膜电解臭氧发生装置，电极的寿命不应小于 20000 h。装置累计使用 4000 h 后，臭氧产量不应低于标示值的 70%，20000 h 后不应低于标示值的 50%。

4.3.11 质子交换膜电解臭氧发生装置，电耗不

应大于 52.5 kW·h/kg。

4.3.12 室内环境中使用质子交换膜电解臭氧发生装置，臭氧泄漏量不应大于 0.1 mg/m^3。

4.3.13 额定电压 AC（220±20）V，额定频率（50±1）Hz。

4.3.14 质子交换膜电解臭氧发生装置，根据实际情况，宜设置臭氧产量自动调节功能。

4.3.15 质子交换膜电解臭氧发生装置的电器安全设计应符合 GB 4706.1 的要求，并按规定程序批准的图样和技术文件进行制造。

4.4 环境要求

4.4.1 设备的使用环境温度适宜范围为 5 ℃~45 ℃。

4.4.2 设备使用环境的相对湿度不宜大于 85%。

4.4.3 设备周围应无易燃、腐蚀性气体和导电尘埃。

5 检 验

5.1 检验方法

5.1.1 外观

外观检验主要采取目测进行，并辅以必要测量器具。

5.1.2 臭氧产量

应按照本文件附录 A 规定的方法测定。

5.1.3 臭氧浓度

应按照 GB 28232 附录 A 规定的方法测定。

5.1.4 臭氧发生装置电耗

应按照 GB 28232 附录 C 规定的方法测定。

5.1.5 臭氧发生装置寿命

应按照 GB 28232 中 8.1.1.6 规定的方法测定。

5.1.6 臭氧泄漏量

应按照 GB/T 18202 规定的方法测定。

5.1.7 臭氧发生装置水路密封

应按照 GB/T 22090 中 6.2.6.1 规定的方法测定。

5.1.8 电气安全性

应按照 GB 4706.1 规定的方法测定。

5.2 检验规则

检验分为出厂检验和型式检验。

5.2.1 出厂检验

以下指标为出厂检验项目：外观、臭氧产量、臭氧浓度、臭氧泄漏量、水路密封性、电气安全性。

5.2.2 型式检验

以下为型式检验项目：臭氧产量、臭氧浓度、臭氧发生装置电耗、臭氧泄漏量、水路密封性、电气安全性、臭氧发生装置寿命。

有下列情况之一者，应进行型式检验：

a）试制新产品完成后，正式量产之前；

b）正式生产后，如材料、工艺有较大改变，可能影响产品性能时；

c）停止生产 1 年以上的产品，当再次生产时；

d）出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；

e）国家质量监督机构提出进行型式试验要求时。

5.2.3 判定规则

5.2.3.1 出厂检验判定

出厂检验结果符合产品说明书及 4 要求部分指标，可判定为该批产品检验合格。若其中一项指标不符合要求，允许在同一批次中重新加倍取样，进行全部项目的复验，以复验结果判定。

5.2.3.2 型式检验判定

当公司有产品需要进行型式检验时，可由指定单位或本公司予以随机抽样 1 台，由公司或外部检验机构进行检验。型式检验的机器必须合格后，公司方可正式生产；若所检验的产品不合格，公司必须及时更改，再次送样，直至检验合格后，公司方可正式生产。

6 包装、运输和贮存

6.1 包装

6.1.1 质子交换膜电解臭氧发生装置应包装在有防止产品震动和窜动的包装盒内。

6.1.2 质子交换膜电解臭氧发生装置的包装应有可靠的防潮防尘，保证设备不被破坏，设备的外壳及各零件不致损坏。

6.1.3 包装盒应牢固可靠，能有效的保护装置，在包装设计完成后，应抽取已完整包装的设备 3 台，按照 GB/T 2423.8 的要求，对包装好的设备进行 1 角 3 楞 6 面的试验。

6.1.4 征得订货方同意，可采用其它方法包装，但必须保证质子交换膜电解臭氧发生装置在运输中不得遭受损坏。

6.1.5 随机文件包括说明书、合格证等。

6.2 运输

可用一般交通工具运输，运输过程中应有防雨、防震措施。 在运输过程中不允许和易燃、易爆、易腐蚀的物品同车（或其他运输工具）装运，并且不允许质子交换膜电解臭氧发生装置经受雨、雪等淋袭与机械损伤。

6.3 贮存

质子交换膜电解臭氧发生装置应贮存在通风良好、无腐蚀性气体的仓库内，环境温度宜在 5 ℃～45 ℃范围内。

附 录 A
（规范性附录）
臭氧产量检

A.1 适用范围

本附录适用于质子交换膜电解臭氧发生装置臭氧产量的检测。

A.2 测试器具

a）锥形瓶 250 mL 1 只；

b）酸式滴定管 100 mL 1 支；

c）量筒 100 mL 2 只；

d）滴定台 1 个；

e）秒表 1 只。

A.3 测试条件

A.3.1 环境温度：5 ℃～ 35 ℃。

A.3.2 进水压力：0.2 MPa ～ 0.4 MPa。

A.3.3 进水温度：5 ℃～ 35 ℃。

A.3.4 在测试臭氧出气量前，质子交换膜电解臭氧发生装置应运行活化功能 30 min 以上（非首次使用时）。

A.3.5 首次使用的质子交换膜电解臭氧发生装置，应在其运行自动活化功能完毕后方可进行出气量的检测。

A.3.6 将出气管路连接后，待质子交换膜电解臭氧发生装置出气口出气 2 min 之后，再取测试气体。

A.3.7 通入测试气体的聚四氟乙烯管必须插入试剂的液面以下。

A.4 试剂制备

A.4.1 碘化钾（KI）溶液（质量分数为 10%）：溶解 100 g 碘化钾（分析纯）于 1000 mL 去离子水中，倒入棕色容量瓶中，经密封保存 1 d 后使用。

A.4.2 硫酸（H_2SO_4）溶液（体积比为 1:30）：量取一定量的浓硫酸（ ρ =1.84, 分析纯）溶于 30 倍体积的去离子水中待用。

A.4.3 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）溶液（摩尔浓度为 0.1 mol/L）：使用分析天平准确称取 24.8 g 硫代硫酸钠（分析纯）定溶于 1000 mL 的去离子水中，经密封保存 1 天后使用。

A.5 取样及滴定方式

A.5.1 分别使用量筒量取 20 mL（质量分数为 10%）的 KI 溶液及 100 mL（体积比为 1:30）的硫酸溶液倒入锥形瓶中。

A.5.2 把臭氧出气管通入锥形瓶混合液中，使用秒表计算接取臭氧气体 3 min，并摇匀。

A.5.3 使用 0.1 mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，过程中不断晃动锥形瓶，使瓶内溶液充分反应，直至颜色消失为止，并记录 $Na_2S_2O_3$ 溶液的用量。

A.6 原理及计算方式

A.6.1 化学反应原理如下：

$$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow O_2\uparrow + I_2\uparrow + 2KOH$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

A.6.2 臭氧发生量的计算：

$$Q=48\times L$$

式中：Q 表示臭氧发生量，单位为毫克每小时（mg/h）； L 表示硫代硫酸钠溶液（0.1 mol/L）的使用量，单位为毫升（mL）。

一图看懂“十四五”工业绿色发展规划

□ 摘自：中华人民共和国工业和信息化部



主要任务

《规划》提出九个方面的重点任务

聚焦 1 个行动

构建 2 大体系

推动 6 个转型

实施 8 大工程



《规划》配套实施 8 个重大工程

聚焦 1 个行动

实施工业领域碳达峰行动

加强工业领域碳达峰顶层设计，提出工业整体和重点行业碳达峰路线图、时间表，明确实施路径，推进各行业落实碳达峰目标、实行梯次达峰。



构建 2 大体系

构建绿色低碳技术体系

推动新技术快速大规模应用和迭代升级，抓紧部署前沿技术研究，完善产业技术创新体系，强化科技创新对工业绿色低碳转型的支撑作用。

完善绿色制造支撑体系

健全绿色低碳标准体系，完善绿色评价和公共服务体系，强化绿色服务保障，全面提升绿色发展基础能力。



推动 6 个转型

推进产业结构高端化转型

加快推进产业结构调整，坚决遏制“两高”项目盲目发展，依法依规推动落后产能退出，发展战略性新兴产业、高技术产业，持续优化重点区域、流域产业布局，全面推进产业绿色低碳转型。

加快能源消费低碳化转型

着力提高能源利用效率，构建清洁高效低碳的工业用能结构，将节能降碳增效作为控制工业领域二氧化碳排放的关键措施，持续提升能源消费低碳化水平。

促进资源利用循环化转型

坚持总量控制、科学配置、全面节约、循环利用原则，强化资源在生产过程的高效利用，削减工业固废、废水产生量，加强工业资源综合利用，促进生产与生活系统绿色循环链接，大幅提高资源利用效率。



推动生产过程清洁化转型

强化源头减量、过程控制和末端高效治理相结合的系统减污理念，大力推行绿色设计，引领增量企业高起点打造更清洁的生产方式，推动存量企业持续实施清洁生产技术改造，引导企业主动提升清洁生产水平。

引导产品供给绿色化转型

增加绿色低碳产品、绿色环保装备供给，引导绿色消费，创造新需求，培育新模式，构建绿色增长新引擎，为经济社会各领域绿色低碳转型提供坚实保障。

加速生产方式数字化转型

以数字化转型驱动生产方式变革，采用工业互联网、大数据、5G 等新一代信息技术提升能源、资源、环境管理水平，深化生产制造过程的数字化应用，赋能绿色制造。

实施 8 大工程

工业碳达峰推进工程
降碳重大工程示范、绿色低碳材料推广、降碳基础能力建设

重点区域绿色转型升级工程
京津冀地区、长三角、粤港澳大湾区、长江经济带、黄河流域

实施 8 大工程

工业碳达峰推进工程
降碳重大工程示范、绿色低碳材料推广、降碳基础能力建设

重点区域绿色转型升级工程
京津冀地区、长三角、粤港澳大湾区、长江经济带、黄河流域

工业节能与能效提升工程
先进工艺流程节能、重点用能设备节能、数据中心和基站节能

工业节水增效工程
优化取水结构、强化过程管理、加大废水循环利用、开展节水评价

重点行业清洁生产改造工程
钢铁、石化化工、有色金属、建材、纺织、轻工、机械

绿色低碳技术推广应用工程
降碳技术、减污技术、节能技术、节水技术、资源高效利用技术

资源高效利用促进工程
再生资源回收利用、工业固废综合利用、废旧动力电池回收利用、高端智能再制造、培育行业标杆

绿色产品和节能环保装备供给工程
绿色产品、绿色环保装备、新能源装备

保障措施

加强规划组织实施

部际、部省、央地协同，地方配套政策，行业协会等机构参与，规划实施评估，绿色理念宣传。

健全法律法规政策

推动相关法律修订，发布节能、资源综合利用等部门规章，建立企业绿色信用等级评定，完善企业信息披露。

加大财税金融支持

加大财政对工业绿色发展支持，引导社会资源投入，扩大相关税收优惠，出台绿色金融支持工业绿色发展专项政策。

深化绿色国际合作

绿色制造国际伙伴关系，中外共建绿色工业园区、绿色工厂、绿色供应链，绿色产品标准国际化，绿色低碳技术创新合作平台。

臭氧化合成聚乙二醇醛基衍生物

吕文强[a,b]，耿 超[a*]，徐经[a*]

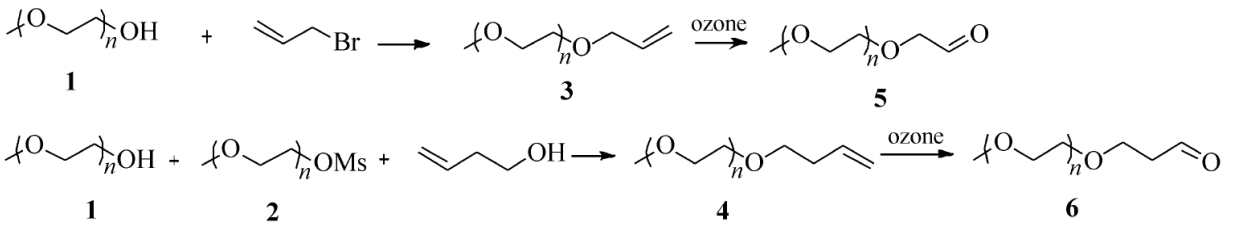
a. 中国科学院长春应用化学研究所，电分析化学国家重点实验室；b. 中国科学院大学 北京

摘要：以甲氧基聚乙二醇为原料，通过烯烃化得到甲氧基聚乙二醇烯烃，最后经臭氧化反应得到甲氧基聚乙二醇醛基衍生物。通过核磁共振波谱仪（NMR）和基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI-TOF-MS）对产物的结构和性能进行了表征。结果表明，该方法合成的产物纯度高，无副产物，甲氧基聚乙二醇乙醛和聚乙二醇丙醛的产率分别高达98%和99%，取代度分别为90.87%～99.91%和98%～100%。

关键词：聚乙二醇；臭氧化；醛基

聚乙二醇是一种人工合成、无毒、生物相容性优异的高分子，在水和大多数有机溶剂中具有良好的溶解性，是美国食品药品监督管理局批准的可体内注射的药用聚合物之一[1]。聚乙二醇在提高治疗效果，降低毒副作用方面的诸多优势决定了其在药物递送中具有特殊的科学意义和实际应用价值[2]。虽然聚乙二醇在药物递送领域被广泛应用，但其最大障碍是聚乙二醇的端羟基反应活性较低。为了解决这一问题，需要对聚乙二醇端羟基进行活化处理，将其转变为反应活性更高的基团，以便于更灵活和方便地对药物和载体进行修饰和改性[3-7]。聚乙二醇醛基衍生物作为对蛋白质、多肽末端氨基的定点修饰材料，应用非常广泛。目前，合成聚乙二醇醛基衍生物通常采用以下3种方法：1）溴化乙醛法，将聚乙二醇和叔丁醇钾溶于甲苯溶液，滴加溴化乙醛生产醛基化衍生物，此方法反应条件复杂、可控性差、产率低；2）二甲亚砜氧化法，用乙酸酐活化二甲亚砜后对聚乙二醇端基进行氧化，得到醛基衍生物的方法，此方法副产物多；3）通过高锰酸钾、重铬酸钾等强氧化剂氧化的方法，这类方法难以将反应控制在生成醛的阶段，往往会继续氧化成酸，并且重金属离子等杂质可能会污染环境。

针对这些问题，本工作以甲氧基聚乙二醇为原料，设计并合成了甲氧基聚乙二醇的丙烯和丁烯衍生物，最后通过臭氧化反应合成甲氧基聚乙二醇乙醛和丙醛衍生物（Scheme 1）。



Scheme 1 Synthetic route of methoxy polyethylene glycol aldehyde derivatives

通过 MALDI–TOF–MS 测试，确认甲氧基聚乙二醇乙醛（5）和甲氧基聚乙二醇丙醛（6）的相对分子质量（M_n）分别为 2085.98（图 1A）和 2099.31（图 1B），跟理论值一致，证明成功地合成了目标产物。

为了确定产物的纯度，进行了 ^{1}H NM R 测试，从图 S1A（见辅助材料）中可以看出，化学位移在 9.37 和 4.17 峰对应于乙醛的特征峰，除了化学位移 3.62 和 3.36 处的甲氧基聚乙二醇的峰，并无其它杂质峰，说明产物的纯度很高，同样在图 S1B 中，除了化学位移 9.79、3.96 和 2.73 处的丙醛的峰，就是 3.63 和 3.37 处甲氧基聚乙二醇的峰，同样无其它杂质峰，结果表明，该合成方法并无其它副产物和杂质。

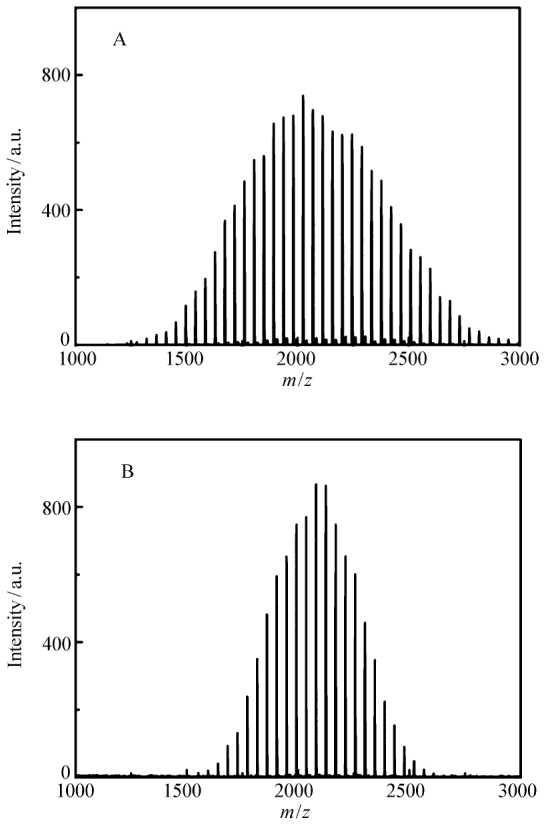


图 1 化合物 5(A) 和化合物 6(B) 的 MALDI–TOF–MS 谱图

为了进一步研究聚乙二醇的相对分子质量对产率和取代度的影响，分别选用了 5 种不同相对分子质量的聚乙二醇为原料，经过烯烃化和臭氧化合成甲氧基聚乙二醇乙醛和丙醛，见表 1。

表 1 不同相对分子质量（M_n）甲氧基聚乙二醇乙醛 / 丙醛测试结果

Sample	$10^3 \times M_n$	Productivity/%	Degree of substitution/% [a]	PDI [b]
1	0.55	80/85	99.91/100	1.02
2	1	89/92	95.11/100	1.01
3	2	95/99	92.25/100	1.02
4	5	95/95	92.00/99	1.02
5	10	98/99	90.87/98	1.05

a.Determined by NMR; b.determined by MALDI–TOF–MS.

从表 1 可知，随着底物 M_n 的增大，醛基衍生物的产率不断增高，这主要是由于聚乙二醇单甲醚化合物性状决定的，M_n 越小，熔点越低，后处理和提纯过程中损失越大，导致产率越低。总体来看，产率均高于 80%，平均产率也达到 90% 以上。同时，随着底物 M_n 的增大，醛基衍生物的取代度降低，这主要是由于 M_n 越大，聚乙二醇单甲醚烯烃单体越大，与臭氧接触越困难，导致取代度越低，但取代度均在 90% 以上，平均取代度也在 94% 以上。从产率和取代度可见此方法的有效性和可重复性。

上述研究结果表明，通过先将聚乙二醇烯烃化，再臭氧化得到聚乙二醇醛基衍生物的方法，不仅产率和取代度高，而且无副产物和杂质，为合成聚乙二醇衍生物提供了一条简单高效的合成路线，可在高分子药物合成方面得到广泛的应用。

实验部分

聚乙二醇单甲醚（≥ 99%）购自 Sigma–Aldrich 公司；其它试剂购自北京化工厂，均为分析纯试剂。AC400 型核磁共振仪（德国 Bruker 公司）；基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱（MALDI–TOF–MS，德国 Bruker 公司）；MTS–001 型臭氧发生器（青岛美特斯公司）。

甲氧基聚乙二醇乙醛（5）（Scheme 1）的合成将聚乙二醇单甲醚（M_n=2×10^3，1 mmol）（1）溶于干燥的四氢呋喃（50 mL）中，加入氢化钠（1 mmol）反应 1 h，加入溴丙烯后升温至 60 ℃，反应 12 h；反应完成后加入 50 mL 去离子水淬灭反应，旋转蒸发除去四氢呋喃，水相用二氯甲烷（100 mL）分 2 次萃取，合并有机相，无水硫酸镁（5 g）干燥 0.5 h，过滤后滤液蒸干得到甲氧基聚乙二醇丙烯（3），待用。将化合物 3 溶于干燥的二氯甲烷（50 mL），向溶液中通入臭氧 20 min 至溶液变为天蓝色；再向溶液中通入 Ar 气 20 min 至蓝色消失，加入三苯基膦（1 mmol），25 ℃反应过夜；蒸干溶液，将剩余物溶于去离子水（50 mL），乙醚（50 mL）分 2 次洗涤溶液，再用二氯甲烷（100 mL）分 2 次萃取，合并有机相用无水硫酸镁（5 g）干燥 0.5 h，旋转蒸发浓缩至 10 mL，加入乙醚（50 mL）析出产物 5，真空干燥 2 h，产率 95%。

甲氧基聚乙二醇丙醛（6）（Scheme 1）的合成将聚乙二醇单甲醚（M_n= 2×10^3，1 mmol）（1）溶于干燥的二氯甲烷 (50 mL) 中，加入甲基磺酰氯（1 mmol）和三乙胺（1 mmol），30 ℃反应 12 h；反应完成后加入 50 mL 去离子水淬灭反应，分出有机相用无水硫酸镁（5 g）干燥 0.5 h，过滤后滤液蒸干得到甲氧基聚乙二醇甲基磺酸酯（2），待用。将 3– 丁烯 –1– 醇（1 mmol）溶于干燥的四氢呋喃（50 mL），分批小心加入氢化钠（1 mmol）后，抽真空换 N_2 气室温反应 0.5 h，加入化合物 2 后抽真空换 N_2 气 80 ℃回流反应 12 h；反应液降至室温，蒸干四氢呋喃后加入二氯甲烷（50 mL）稀释，搅拌下小心加入去离子水（50 mL），分层后有机相用无水硫酸镁（5 g）干燥 0.5 h，过滤后滤液蒸干得到甲氧基聚乙二醇丁烯（4），待用。参照合成化合物 5 的方法合成产物 6。

参考文献

[1] Kim S Y，Ha J C，Lee Y M. Poly (propylene oxide)–Poly (ethyleneoxide) /Poly（ε–caprolactone) (PCL) Amphiphilic Blockcopolymeric Nanospheres Ⅱ. Thermo–responsive Drug R elease Behaviors [J]. J Control R elease，2000，65(3) : 345–358.

[2] Veronese F M. Peptide and Protein Pegylation: A R eview of Problems and Solutions [J]. Biomaterials，2001，22(5) : 405–417.

[3] Choe Y，Conover C D，Wu D C，et al. Anticancer Drug Delivery Systems: Multi–loaded N4–acyl Poly (ethylene glycol)Prodrugs of Ara–C. Ⅱ. Efficacy in Ascites and Solid Tumors [J]. J Control R elease，2002，79(1) : 55–70.

[4] Pendri A，Conover C D，Greenwald R B. Antitumor Activity of Paclitaxel–2'–Glycinate Conjugated to Poly (ethylene glycol) : A Water–Soluble Prodrug [J]. Anti–Cancer Drug Des，1998，13: 387–395.

[5] Harris J M，Struck E C，Case M G，et al. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol) Derivatives [J]. J Polym Sci Polym Chem，1984，22(2) : 341–352.

[6] Tyagi V，Gupta A K. Efficient and Convenient Method for Workup of Ozonolysis R eaction Using Sodium Hydrosulfite [J]. Synthetic Commun，2012，42(6) : 843–848.

[7] Wang R，Falck J R. Studies Towards Asymmetric Synthesis of 4 (S) –11–Dihydroxydocosahexaenoic Acid (diHDHA)Featuring Cross–Coupling of Chiral Stannane Under Mild Conditions [J]. Org Biomol Chem，2015，13(6) : 1624–1628.

水介质中微气泡臭氧化处理高浓度甲苯气体

□ 刘春[1,2,*]，庞晓克[1,2]，高立涛[1,2]，张静[1,2]，陈晓轩[1,2]，张磊[1,2]，张瑞娜[1,2]

1. 河北科技大学环境科学与工程学院　2. 河北省污染防治生物技术重点实验室

摘要：高浓度挥发性有机物（VOC）气体高效处理技术是大气污染控制领域关注的重点。采用微气泡臭氧化在水介质中通过吸收 - 氧化过程对高浓度甲苯气体进行处理，考察微气泡臭氧化强化甲苯吸收 - 氧化去除性能、机理以及水介质 pH 对该工艺处理效果的影响。结果表明，微气泡能够强化甲苯气体在水介质中的吸收过程，氮气 / 甲苯微气泡在水介质中的甲苯去除率和吸收量均显著高于氮气 / 甲苯传统气泡，同时氮气 / 甲苯微气泡通过产生 ·OH 氧化反应，使得平均甲苯氧化矿化率达到 40.97%。微气泡臭氧化在水介质中对甲苯气体具有更高效的去除性能，臭氧 / 甲苯微气泡处理中甲苯平均去除率为 97.08%，甲苯可被完全矿化而几乎无中间产物积累，其平均氧化矿化率为 88.56%、平均臭氧利用率为 82.54%、臭氧投加量与甲苯矿化量比值为 1.26，处理性能显著优于臭氧 / 甲苯传统气泡处理。水介质 pH 对臭氧 / 甲苯微气泡处理甲苯气体具有一定影响，不同 pH 条件下甲苯气体去除率基本相当，但中性条件下甲苯氧化矿化率最高；碱性和酸性条件下甲苯氧化矿化率有所下降。微气泡臭氧化为高浓度 VOC 气体高效处理提供了新的解决途径。

关键词：挥发性有机物处理技术；甲苯气体；微气泡臭氧化；水反应介质

挥发性有机物（VOC）气体排放不仅直接危害人体健康，而且导致城市光化学烟雾和霾的形成，影响区域大气环境质量。因此，VOC 气体处理技术已成为大气污染防治领域的研究热点[1-3]。目前，催化燃烧法[4-5]、吸附法[6-7]和生物法[8-9]是应用较多的 VOC 气体处理技术。但上述处理技术仍存在一些问题，如催化燃烧所用催化剂价格昂贵且易失活、吸附法和生物处理难以处理高浓度 VOC 气体等。

臭氧化技术在 VOC 气体处理中的应用亦有报道，主要包括吸附 – 臭氧化和催化 – 臭氧化工艺[10-12]，其机理是通过吸附 – 氧化过程去除VOC气体。由于吸附速率、吸附容量以及氧化能力的限制，臭氧化技术通常应用于低浓度 VOC 气体处理[13-14]。而且，臭氧化技术处理 VOC 气体一般需要较高的反应温度[15]。此外，因臭氧本身也是一种气体污染物，故处理过程中臭氧的利用效率也需要关注。

微气泡臭氧化技术具有臭氧传质速率快、臭氧化能力强、臭氧利用率高等优势，在废水处理中受到广泛关注[16-17]。臭氧微气泡技术具有强化气液传质和臭氧氧化能力的作用，为其通过吸收 – 氧化过程处理高浓度 VOC 气体提供了可能性。因此，可利用微气泡技术产生臭氧 /VOC 混合气体微气泡，并在液相反应介质中进行快速吸收和快速氧化反应，从而有效处理高浓度 VOC 气体。

本研究以水为反应介质，以弱水溶性甲苯作为模型 VOC 气体，采用微气泡臭氧化处理高浓度甲苯气体。研究考察了微气泡对甲苯气体吸收和氧化

过程的强化作用及机理，比较了不同处理条件下甲苯气体的去除率和氧化矿化率，并分析了水介质 pH 对处理效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验原料及装置

甲苯（分析纯 AR，99.5%）、氧气（高纯，>99.99%）、氮气（高纯，>99.999 9%）、纯水（电阻率为 15 MΩ·cm^{-1}）。实验装置如图 1 所示，包括甲苯废气产生装置、臭氧发生器、微气泡发生器和臭氧化反应器。采用氮气在 25 ℃恒温下以稳定流量鼓吹甲苯液体，制得稳定浓度的甲苯气体，模拟高浓度甲苯废气。以高纯氧为气源，通过臭氧发生器（石家庄冠宇环保科技有限公司）产生臭氧气体。臭氧气体与甲苯气体进入微气泡发生器（北京晟峰恒泰科技有限公司），产生臭氧 / 甲苯微气泡，由底部进入臭氧化反应器（总容积 25 L，含有 22 L 纯水）进行反应。反应后，尾气从臭氧化反应器顶部排出，进入尾气吸收装置。作为对照，在臭氧化反应器底部设置微孔曝气头，臭氧气体与甲苯气体混合后通过微孔曝气头产生臭氧 / 甲苯气泡，进入臭氧化反应器内反应。

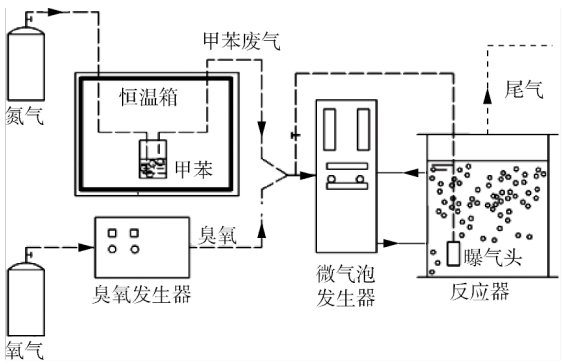


图 1 实验装置示意图

1.2 实验方法

在实验中，将氮气以 0.35 L·min^{-1} 的稳定流速鼓吹甲苯液体，可得到约 11 500 mg·m^{-3} 的稳定甲苯气体[18]。控制氮气流量为 0.15 L·min^{-1}，与甲苯气体混合后，流量为 0.5 L·min^{-1}，此时甲苯质量流量为 4.1mg·min^{-1}，以氮气 / 甲苯微气泡或传统气泡形式进入反应器水介质中，考察氮气 / 甲苯微气泡（MN）和传统气泡（CN）形式下吸收作用对甲苯气体的去除效果。

控制臭氧气体流量为 0.15 L·min^{-1}，与甲苯气体混合后气体流量为 0.5 L·min^{-1}。在此条件下，甲苯质量流量为 4.1 mg·min^{-1}，臭氧质量流量为 4.6 mg·min^{-1}。臭氧 / 甲苯气体以微气泡或传统气泡形式进入臭氧化反应器水介质中，进行微气泡臭氧化（MO）和传统气泡臭氧化（CO）处理，考察臭氧化作用对甲苯气体的去除效果。改变水介质 pH 以及投加终浓度为 40 mg·L^{-1} 的·OH 捕获剂叔丁醇（t–butanol，tBA），考察其对处理过程的影响。

$$\varepsilon = \frac{w_0 t - \int_0^t w_t \mathrm{d}t}{w_0 t} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{W_0 t - \left(\int_0^t W_t \mathrm{d}t + W\right)}{W_0 t} \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta = \frac{m_0 t - \int_0^t m_t \mathrm{d}t}{m_0 t} \times 100\% \quad (3)$$

$$R = \frac{m_0 t}{\eta W_0 t} \times 100\% \quad (4)$$

测定不同处理过程中尾气甲苯和臭氧质量流量随时间的变化，同时测定水介质 pH、TOC 浓度和溶解臭氧浓度。根据式（1）计算甲苯去除率，根

据式（2）计算甲苯氧化矿化率，根据式（3）计算臭氧利用率，根据式（4）计算臭氧投加量和甲苯矿化去除量的比值。

式中：ε 为甲苯去除率，%；w_0 为进气甲苯质量流量，mg·min^{-1}；w_t 为 t 时刻尾气甲苯质量流量，mg·min^{-1}；t 为处理时间，min；η 为甲苯氧化矿化率，%；W_0 为进气甲苯对应 TOC 质量流量，mg·min^{-1}；W_t 为 t 时刻尾气甲苯对应 TOC 质量流量，mg·min^{-1}；W 为 t 时刻水介质中 TOC 累积量，mg；β 为臭氧利用率，%；m_0 为进气臭氧质量流量，mg·min^{-1}；m_t 为 t 时刻尾气臭氧质量流量，mg·min^{-1}；R 为累积臭氧投加量与累积甲苯矿化量之比。

1.3 分析方法

反应器进口和出口气体甲苯浓度采用气相色谱仪（GC–7900，中国天美）测定；液相臭氧浓度采用靛蓝法[19]测定；气相臭氧浓度采用碘量法[20]测定；水介质 pH 采用 pH 测定仪（PHS–3C，上海雷磁）测定；水介质 TOC 浓度采用 TOC 测定仪（TOC–VCPH，日本岛津）测定；以环己烷为萃取剂，采用气相色谱 – 质谱联用仪（GC–MS，Thermo DSQ II，美国）对水介质中有机物进行 GC–MS 分析[21]。

2 结果与讨论

2.1 微气泡对甲苯气体吸收的强化作用

在 MN 和 CN 处理氮气 / 甲苯混合气体的过程中，进气和尾气甲苯质量流量和甲苯去除率随时间变化如图 2 所示。可以看出，在进气甲苯质量流量为 4.1 mg·min^{-1} 时，MN 吸收 40 min 内尾气甲苯质量流量始终保持在较低水平，仅在吸收后期升高至 0.47 mg·min^{-1}，平均值为 0.18 mg·min^{-1}；前期甲苯去除率高于 95%，后期下降至 88.70%，平均去除率为 95.62%；CN 吸收 40 min 内尾气甲苯质量流量快速升高，25 min 时即升高至 3.22mg·min^{-1}，甲苯去除率亦显著下降，由初始时的 71.33% 下降至 40 min 时的 12.63%。

同时，CN 处理开始数秒后，即观察到尾气溢出，表明传统大气泡在水介质中停留时间极短；而 MN 处理开始约 90 s 后，才观察到尾气溢出，微气泡在水介质中停留时间远远高于传统大气泡。可见，气泡在水介质中的停留时间是造成 MN 和 CN 处理中甲苯吸收速率差异的重要因素。

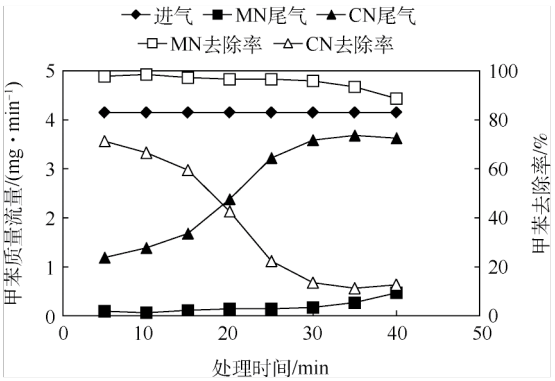


图 2 氮气 / 甲苯微气泡（MN）和传统气泡（CN）处理去除甲苯性能

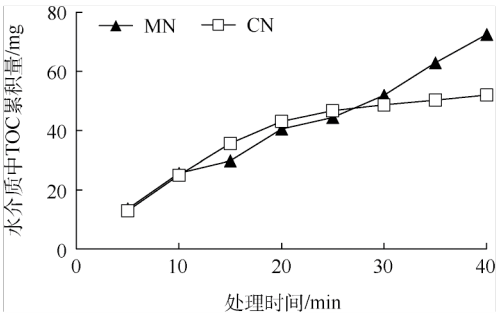


图 3 氮气 / 甲苯微气泡（MN）和传统气泡（CN）处理中水介质 TOC 累积量

在 MN 和 CN 吸收甲苯气体的过程中，测定水介质中的 TOC 累积量，以反映甲苯吸收量，其随时间变化如图 3 所示。可以看出，MN 吸收 40 min 后，水介质中 TOC 累积量达到 72.48 mg；而 CN 吸收 40 min 后水介质中 TOC 累积量为 52.01 mg。可见，传统气泡形式下水介质对甲苯的吸收去除能力有限；而微气泡形式下水介质对甲苯的吸收去除率和吸收量均显著高于传统气泡形式，说明微气泡对甲苯在水介质中的吸收过程具有强化作用。同时，随着水介质中甲苯吸收量的增加，微气泡中甲苯的吸收效率有所下降，尾气中甲苯质量流量略有升高。

值得注意的是，对 MN 和 CN 处理甲苯气体过程中甲苯对应 TOC 总量进行衡算，发现 CN 处理中去除甲苯对应 TOC 量与水介质中 TOC 累积量基本一致，表明 CN 处理通过吸收过程去除甲苯。而 MN 处理中去除甲苯对应 TOC 量明显高于水介质中 TOC 累积量，这意味着，吸收于水介质中的甲苯可能通过氧化作用去除。计算 MN 处理中甲苯氧化矿化率，结果如图 4 所示。可以看出，15 min 之后，甲苯氧化矿化率基本稳定，平均甲苯氧化矿化率为 40.97%。同时，在水介质中投加 · OH 捕获剂 tBA 后，甲苯氧化矿化作用显著下降（图 4），平均甲苯氧化矿化率降至 10.84%。此结果亦证实，MN 处理可产生 · OH，并对甲苯氧化矿化具有关键作用。微气泡收缩破裂造成微气泡界面电荷和离子浓度的急剧升高，是其产生 · OH 的可能机制 [22-23]。尽管 MN 处理对甲苯气体具有吸收及氧化矿化的作用，但因其氧化矿化能力不足，使得水介质中甲苯吸收量持续升高，难以长时间保持甲苯气体的高效去除效果。因此，需要采用臭氧气体以增强对吸收后甲苯的氧化矿化能力。

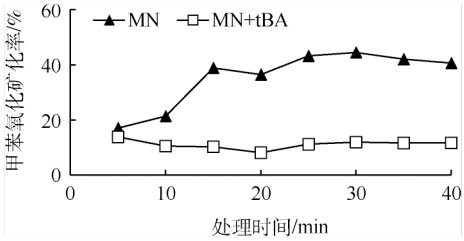


图 4 氮气 / 甲苯微气泡（MN）处理中甲苯氧化矿化率

2.2 臭氧微气泡强化甲苯气体氧化去除

在 MO 和 CO 处理臭氧 / 甲苯混合气体的过程中，进气和尾气甲苯质量流量和甲苯去除率随时间变化如图 5 所示。可以看出，在进气甲苯质量流量为 4.1 mg · min^{-1} 时，MO 处理 40 min 内，尾气甲苯质量流量始终低于 0.2 mg · min^{-1}，平均值为 0.12 mg · min^{-1}；甲苯去除率始终高于 95%，平均值为 97.08%。CO 处理 40 min 内，尾气甲苯质量流量由 1.20 mg · min^{-1} 持续升高至 3.50 mg · min^{-1}，甲苯去除率由 69.42% 下降至 10.70%。

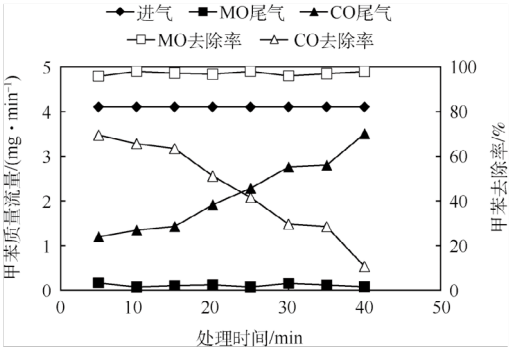


图 5 臭氧 / 甲苯微气泡（MO）和传统气泡（CO）处理去除甲苯性能

在 MO 和 CO 处理甲苯气体的过程中，测定水介质中的 TOC 累积量，其随时间变化如图 6 所示。可以看出，MO 处理过程中，水介质中 TOC 累积量在极低水平下缓慢增加，40 min 时仅为 7.59

mg，远低于 MN 处理中的 72.48 mg。这表明甲苯气体在水介质中吸收后，即通过臭氧微气泡高效氧化矿化去除。在 CO 处理过程中，水介质中 TOC 累积速率和累积量亦低于 CN 处理过程，表明臭氧传统气泡对水介质中吸收甲苯亦有氧化矿化去除作用，但其效率低于臭氧微气泡。

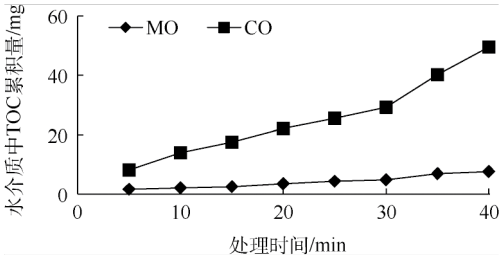


图 6 臭氧 / 甲苯微气泡（MO）和传统气泡（CO）处理中水介质 TOC 累积量

对 MO 和 CO 处理中甲苯氧化矿化率进行计算，结果如图 7 所示。可以看出，MO 中平均甲苯氧化矿化率可以达到 88.56%，而 CO 中平均甲苯氧化矿化率仅为 24.60%，MO 对甲苯的氧化矿化能力约为 CO 的 3.6 倍。在水介质中添加 · OH 捕获剂 tBA 后，MO 中甲苯氧化矿化作用显著下降（图 7），平均甲苯氧化矿化率降至 43.75%。

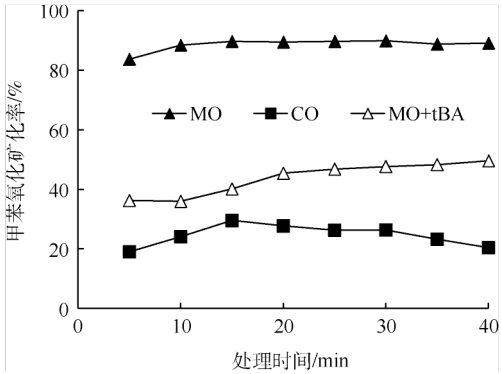


图 7 臭氧 / 甲苯微气泡（MN）和传统气泡（CO）处理中甲苯氧化矿化率

同时，MO 处理中甲苯氧化矿化率高于 MN 处理过程，从而减少甲苯在水介质中的积累。与 MN 处理过程相比，臭氧直接氧化是 MO 处理中甲苯氧化矿化率提高的原因之一；此外，氧化反应活性越强的气体，其微气泡破裂产生 · OH 的能力越强 [23]。故臭氧微气泡比氮气微气泡具有更强的 · OH 产生能力，这是 MO 处理中甲苯氧化矿化率提高的另一个重要原因。

检测 MO 和 CO 处理中尾气臭氧质量流量变化，并计算臭氧利用率，结果如图 8 所示。可以看出，MO 中尾气平均质量流量为 0.80 mg · min^{-1}，平均臭氧利用率可以达到 82.54%；而 CO 中尾气平均质量流量为 2.37 mg · min^{-1}，平均臭氧利用率为 48.14%。进一步计算累积臭氧投加量与累积甲苯氧化矿化量的比例（R）以评价臭氧反应效率，可以得到 MO 中 R 值为 1.26，CO 中 R 值为 5.58。可见，由于臭氧微气泡具有强化气液传质和臭氧氧化能力的作用，所以在水介质中处理甲苯气体具有极高臭氧利用率和反应效率。同时，MO 处理中的高臭氧利用率也可以有效抑制散逸臭氧产生的二次污染。

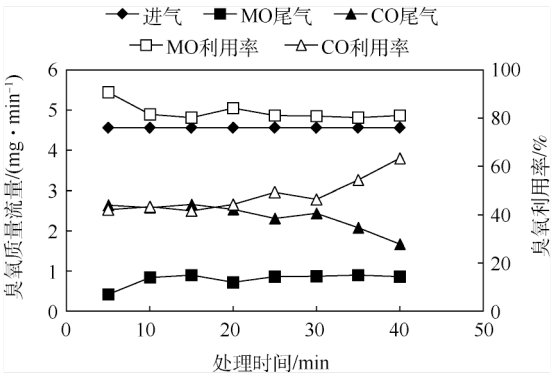


图 8 臭氧 / 甲苯微气泡（MO）和传统气泡（CO）处理中臭氧利用率

2.3 臭氧微气泡氧化去除甲苯机理

对 MO 处理过程中水介质进行 GC–MS 检测分析，其处理 10 min 和 40 min 时 GC 图谱如图 9 所示。

可以看出，在 MO 处理过程中，水介质中主要有机物为保留时间 4.33 min 的物质峰，经 MS 分析为甲苯（其他物质峰为萃取剂环己烷），亦是水介质 TOC（有机物）的主要来源。和处理 10 min 时相比，处理 40 min 时甲苯物质峰显著增强，表明此时甲苯在水介质中有明显积累，与水介质中 TOC 累积量变化一致。因此，MO 处理中甲苯可被彻底氧化矿化，几乎无氧化降解中间产物积累。

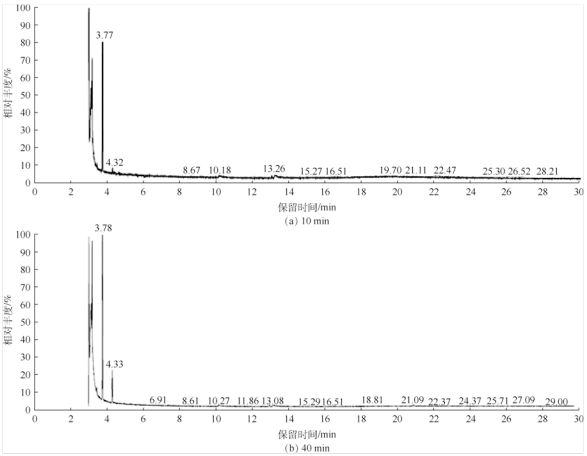


图 9 臭氧 / 甲苯微气泡（MO）处理 10 min 和 40 min 时水介质气相色谱图

值得注意的是，MO 处理中水介质 pH 有所下降，由初始时的 8.20 持续下降至 40 min 时的 7.34。甲苯完全矿化产生 CO_2 溶于水介质中，可能是造成水介质 pH 下降的主要原因。

2.4 水介质 pH 对微气泡臭氧化处理甲苯气体的影响

水介质 pH 为 4、7 和 9 时，在 MO 处理甲苯气体过程中，甲苯去除率随时间变化如图 10 所示。可以看出，在进气甲苯质量流量为 4.1 mg·min^{-1} 时，不同水介质 pH 下 MO 处理 40 min 内，甲苯去除率均保持在较高水平。水介质 pH 为 4、7 和 9 时，甲苯平均去除率分别为 98.17%、97.08% 和 98.60%。

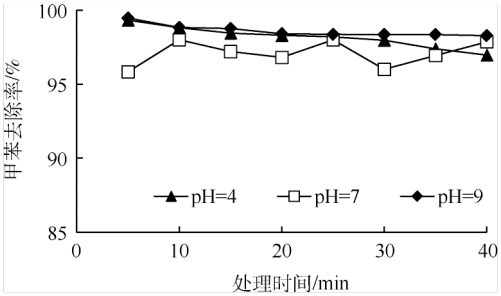


图 10 不同水介质 pH 下臭氧 / 甲苯微气泡（MO）处理去除甲苯性能

在水介质 pH 为 4、7 和 9 时，MO 处理甲苯气体过程中，水介质中 TOC 累积量随时间变化如图 11 所示。可以看出，不同水介质 pH 下 MO 处理过程中，水介质中 TOC 累积量均逐渐增加，水介质 pH 为 4、7 和 9 时，处理 40 min 后 TOC 累积量分别为 35.33、7.59 和 27.18 mg。可见，在 pH 中性条件下，微气泡臭氧化对水介质中吸收的甲苯氧化矿化去除能力最强，其次是碱性条件，酸性条件下最弱。

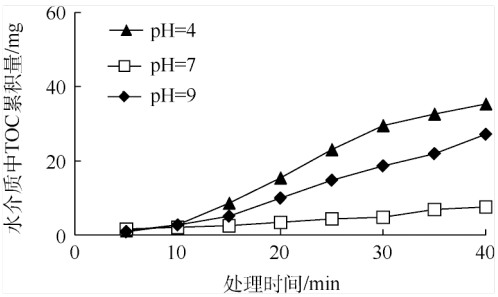


图 11 不同水介质 pH 下臭氧 / 甲苯微气泡（MO）处理中水介质 TOC 累积量

水介质 pH 为 4、7 和 9 时，在 MO 处理中甲苯氧化矿化率的计算结果如图 12 所示。可以看出，pH 中性条件下，MO 处理中甲苯氧化矿化率基本稳定，平均氧化矿化率为 88.56%。在碱性和酸性条件下，甲苯氧化矿化率均有下降趋势，其平均氧

化矿化率分别为 85.37% 和 79.28%。

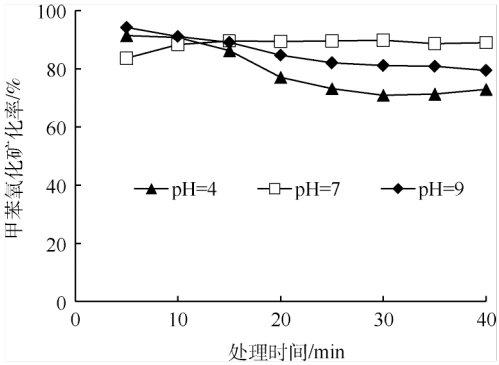


图 12 不同水介质 pH 下臭氧 / 甲苯微气泡（MO）处理中甲苯氧化矿化率

水介质 pH 对微气泡臭氧化 · OH 产生过程及甲苯分子氧化过程具有影响，进而影响甲苯氧化矿化效率。微气泡臭氧化产生 · OH 途径包括臭氧微气泡收缩破裂和溶解臭氧分解 [24]。在酸性条件下，溶解臭氧易与 H+ 反应生成 H_2O[25]，其分解产生 ·OH 及直接氧化甲苯反应均受到抑制，仅通过臭氧微气泡收缩破裂产生 · OH 氧化反应，因而与中性条件相比，平均甲苯氧化矿化率下降 9.28%。在碱性条件下，尽管臭氧分解作用有所增强 [26]，但甲苯氧化主要中间产物苯甲酸 [27]，其在碱性条件下解离并呈负电荷，与碱性条件下臭氧微气泡表面负电荷存在静电排斥作用 [28]，可能在臭氧微气泡邻近区域影响苯甲酸与臭氧微气泡收缩破裂产生 · OH 的进一步氧化反应，使得平均甲苯氧化矿化率有所降低。

3 结 论

1) 氮气 / 甲苯微气泡能够强化甲苯气体在水介质中的吸收，吸收速率和吸收量均显著高于氮气 / 甲苯传统气泡，且通过微气泡产生 ·OH 氧化反应，使得平均甲苯氧化矿化率达到 40.97%。

2) 臭氧 / 甲苯微气泡处理中甲苯气体平均去除率为 97.08%，甲苯可被完全矿化而几乎无中间产物积累，其平均氧化矿化率为 88.56%，平均臭氧利用率为 82.54%，臭氧反应效率 R 值为 1.26，处理性能显著优于臭氧 / 甲苯传统气泡处理。

3) 水介质 pH 对臭氧 / 甲苯微气泡处理甲苯气体具有一定影响，酸性、中性和碱性条件下甲苯气体的去除率基本相当。但中性条件下，甲苯氧化矿化率最高，其次是碱性条件，酸性条件下最低。

参考文献

［1］ BERENJIAN A, CHAN N, MALMIRI H J. Volatile organic compounds removal methods: A review [J]. American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2012, 4(8): 220–229.

［2］ 席劲瑛 , 武俊良 , 胡洪营 , 等 . 工业 VOCs 气体处理技术应用状况调查分析 [J]. 中国环境科学 , 2012, 32(11): 1955–1960.

［3］ 栾志强 , 郝郑平 , 王喜芹 . 工业固定源 VOCs 治理技术分析评估 [J]. 环境科学 , 2011, 32(12): 3476–3486.

［4］ 黄海凤 , 宁星杰 , 蒋孝佳 , 等 . V–M/TiO_2(M=Cu、Cr、Ce、Mn、Mo) 催化燃烧含氯有机废气 [J]. 中国环科学 , 2014, 34(9):2179–2185.

［5］ 黄学敏 , 乔南利 , 曹利 , 等 . CuxCe(1–x)O_2/γ–Al_2O_3 催化剂催化燃烧甲苯性能的研究 [J]. 环境科学学报 , 2012, 32(5): 1177–1182.

［6］ GUPTA K N, RAO N J, AGARWAL G K. Gaseous phase adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon [J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(3): 384–401.

［7］ BAUR G B, BESWICK O, SPRING J, et al. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: The role of surface functionalities [J]. Adsorption, 2015, 21(4): 255–264.

［8］ SPIGNO G, PAGELLA C, FUMI M D, et al. VOCs removal from waste gases: Gas–phase bioreactor for the abatement of hexane by Aspergillus niger [J]. Chemical

Engineering Science, 2003, 58(3): 739–746.

［9］ GUIEYSSE B, HORT C, PLATEL V, et al. Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges [J].Biotechnology Advances, 2008, 26(5): 398–410.

［10］ KWONG C W, CHAO C Y H, HUI K S, et al. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(10): 2300–2311.

［11］ BRODU N, ZAITAN H, MANERO M H, et al. Removal of volatile organic compounds by heterogeneous ozonation on microporous synthetic alumina silicate [J]. Water Science and Technology, 2012, 66(9): 2020–2026.

［12］ IKHLAQ A, KASPRZYK–HORDERN B. Catalytic ozonation of chlorinated VOCs on ZSM–5 zeolites and alumina: Formation of chlorides [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200(1): 274–282.

［13］ ZHONG L, HAGHIGHAT F. Ozonation air purification technology in HVAC applications [J]. Ashrae Transactions, 2014, 120(1): 1–8.

［14］ MOUSSAVI G R, KHAVANIN A, MOKARAMI H. Removal of xylene from waste air stream using catalytic ozonation process [J]. Iranian Journal of Health and Environment, 2010, 3(3): 239–250.

［15］ STOYANOVA M, KONOVA P, NIKOLOV P, et al. Alumina–supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 122(1): 41–46.

［16］ CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. Chemosphere, 2007, 68(10): 1854–1860.

［17］ 张静，杜亚威，刘晓静，等 . 臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 [J]. 环境科学， 2015， 36(2): 584–589.

［18］ 曹原原 . 炼油厂废气的排放与防治 [J]. 中外能源，2018，23(4): 91–97.

［19］ BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15(4): 449–456.

［20］ 宋仁元，张亚杰，王唯一，等 . 水和废水标准检验法 [M] . 北京 : 中国建筑工业出版社，1985: 368–370.

［21］ 任源，韦朝海，吴超飞，等 . 生物流化床 A/O_2 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析 [J]. 环境科学学报 ,2006, 26(11): 1785–1791.

［22］ TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free–radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(6): 1343–1347.

［23］ LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles [J]. Chemosphere, 2009, 75(10):1371–1375.

［24］ KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 98(6): 231–239.

［25］ SHAHIDI D, ROY R, AZZOUZ A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants–prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174–175(21): 277–292.

［26］ STAEHELIN J, HOIGNÉ J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J].Environmental Science and Technology, 1982, 16(10): 676–681.

［27］ CHOI K, BAE S, LEE W. Degradation of off–gas toluene in continuous pyrite Fenton system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280 (4): 31–37.

［28］ TAKAHASHI M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: Electrical properties of the gas–water interface [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(46): 21858–21864.

臭氧耦合 PAM 预处理褐煤气化废水的影响因素研究

□ 王金龙[1] 陆 曦[1,2] 于 杨[1] 张晓东[3] 徐炎华[1]

1. 南京工业大学 环境科学与工程学院; 2. 南京工大环境科技有限公司;
3. 山西华仕低碳技术研究院有限公司

摘要： 采用 O_3 耦合聚丙烯酰胺(PAM)法对褐煤气化废水进行预处理，考察 pH、反应温度、搅拌时间、PAM 投加量等因素对处理效果的影响。结果表明：各因素对处理效果的影响由大到小的顺序为反应温度、pH、PAM 投加量和搅拌时间。最佳酸沉条件为反应温度 40 ℃左右，pH ≈ 3，PAM 投加量 0.5 mg /L，搅拌时间约 1 min。反应后化学需氧量(COD)去除率为 12.7%，产生的沉渣量为 0.33 g /L，254 nm 处吸光度去除率为 56.0%，410 nm 处吸光度去除率为 21.4%。预处理有效地去除废水中含有的大分子不饱和有机物，能够为后续生化氧化处理提供良好条件。

关键词： 臭氧氧化；褐煤气化废水；聚丙烯酰胺；混凝沉淀

煤炭作为我国主要的化石能源，在我国能源组成中占主导地位[1-2]。我国煤炭资源中褐煤的储量丰富，主要分布于内蒙古、云南、黑龙江等地[3]。但褐煤的煤化程度较低，含水量高、热值低、易于风化和自燃，单位能量运输成本高，不利于长距离运输和储存[4-5]。褐煤气化是一种清洁的煤炭利用技术，以褐煤为原料，纯氧(或空气)和水蒸气作为气化介质，通过低级氧化处理将褐煤中含有 C、H 元素的物质转化为 CO、H_2 和 CH_4 等有效成分，该过程具有能耗低、效率高、耗氧量少等优势。但是在褐煤气化过程中，会产生大量含有酚类、氨氮、多环芳烃、硫化物、氰化物、焦油等难降解的有毒有害有机废水[6-8]，褐煤气化废水的处理是工业废水处理领域的一大难题，制约褐煤气化技术的发展[9]。

国内外对于褐煤气化废水普遍采用物化预处理结合生化处理的方式进行处理[10-11]，一般需要先回收高浓度的酚和氨，再进行生化处理。但经过生化处理，仍有相当一部分有机物很难被生物降解。因此需要在生化处理前采取一些预处理，进一步提高可生化性。O_3 有强氧化能力，在水中的氧化还原电位为 2.07 eV，不易引起二次污染[12]。近年来，O_3 氧化技术广泛地应用于煤气化废水处理中[13]。

本文中，笔者通过投加聚丙烯酰胺(PAM)混凝剂，使废水中的胶体和悬浮物聚集形成絮体，静置后产生沉淀。通过 O_3 对褐煤气化废水进行预处理，进一步提高废水的可生化性，系统地研究 O_3 耦合 PAM 对褐煤气化废水预处理的影响。

1 实 验

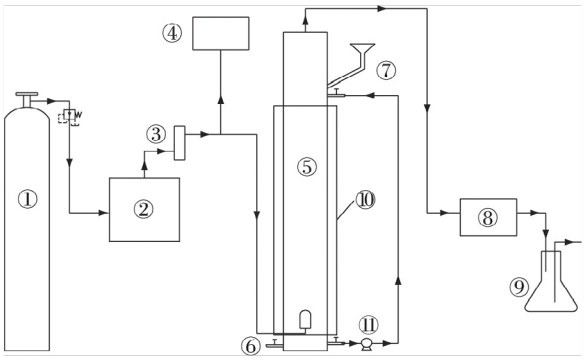
1.1 实验用水

本实验用水为云南某褐煤气化厂油水分离后经

中温焦油萃取脱酚、气提脱氨后的废水，废水为黑褐色，有刺激性气味，含微量悬浮固体，化学需氧量（COD）为3~5 g /L，生化需氧量（BOD_5）为1~2 g /L，挥发酚质量浓度为100~200 mg /L，pH为7~9。废水在波长254 nm的吸光度（UV_{254}）为0.3~0.5，表明废水中含苯环类物质。波长410 nm的吸光度（UV_{410}）为1.5~2.5，表明废水中含羰基和C=C等发色基团。

1.2 实验装置

本实验流程示意图如图1所示。CF-G-3-010G型臭氧发生器，O_2作为气源，O_3产量为10 g /h，O_3气相质量浓度为30~120 mg /L。接触反应器高度2 m，反应器直径40 mm，容积为3 L。采用平均孔径为5 μm钛材曝气头布气[14]。PAM预处理实验在恒温振荡水浴中进行。日本岛津公司的UV-2600型紫外－可见光分光光度计。日本岛津公司的IR Affinity-1型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）。青岛朗科电子科技有限公司LT-200型臭氧气体浓度检测仪。



①—氧气钢瓶；②—臭氧发生器装置；③—气体流量计；④—臭氧浓度检测仪；⑤—氧化反应器；⑥—水样取样口；⑦—水样进样口；⑧—臭氧尾气浓度检测仪；⑨—臭氧尾气吸收装置；⑩—保温夹套；⑪—循环水泵。

图1 实验流程图

1.3 实验方法

本研究以褐煤气化废水为研究对象。实验用水每次1.0 L，用H_2SO_4（体积比1：1）或NaOH（质量分数30%）调节pH，O_3连续加入接触反应器。在实验过程中对反应器内的废水进行取样分析，尾气采用尾气吸收器进行吸收。考察pH、反应温度、搅拌时间、PAM投加量4个因素对处理效果的影响。以COD及254和410 nm处吸光度的去除率为评价指标，判断各因素对处理效果的影响程度；其次，依照影响程度，依次进行单因素实验，根据COD、UV_{254}、UV_{410}、污泥沉降比（SV_{30}）、沉渣量（ρ（C））等指标的处理效果以及药剂投加量的综合影响，得到最佳反应条件。在最佳反应条件下，采用红外光谱观察官能团及不饱和物质的变化，并核算固体沉渣质量。

1.4 分析方法

采用GB /T 11914—1989《水质化学需氧量的测定：重铬酸盐法》分析COD，pH采用玻璃电极法测定，UV_{254}和UV_{410}通过分光光度法测定。

2 结果与讨论

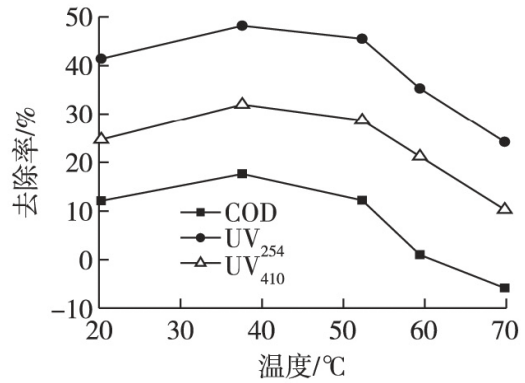
2.1 析因分析

表1为析因分析因素水平表及实验结果，实验在两个水平条件下进行，水平1:pH = 2.0，反应温度20 ℃，搅拌时间1 min，PAM投加量0；水平2:pH=6.0，反应温度70 ℃，搅拌时间30 min，PAM投加量0.5 mg /L。如表1所示，以COD和UV_{254}去除率为评价指标所得出的各因素对处理效果影响由大到小的顺序为温度、pH、PAM投加量和搅拌时间，单因素实验研究在此基础上进行。

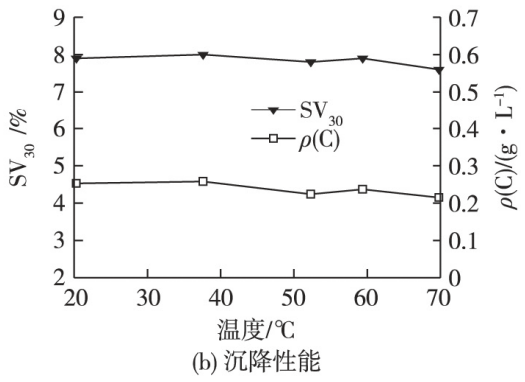
表 1 析因分析因素水平表及实验结果

实验编号	pH	θ/℃	t/min	PAM 投加量/(mg·L^{-1})
1	2.0	20	1	0
2	2.0	20	30	0.5
3	2.0	70	1	0.5
4	2.0	70	30	0
5	6.0	70	1	0
6	6.0	70	30	0.5
7	6.0	20	1	0.5
8	6.0	20	30	0
K_1	10.925	13.025	8.200	9.850
K_2	5.800	3.700	8.525	6.875
R	5.125	9.325	0.325	2.975
K_1'	52.975	54.075	49.100	49.950
K_2'	45.600	44.500	49.475	48.625
R'	7.375	9.575	0.375	1.325

注：K_1 和 K_2 为 COD 分别在水平 1 和 2 时的均值，R 为 COD 的极差，K_1'和 K_2'为 UV_{254} 分别在水平 1 和 2 时的均值，R'为 UV_{254}的极差。



(a) 去除率



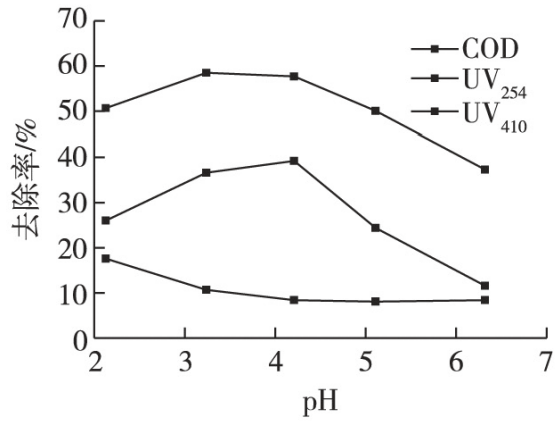
(b) 沉降性能

图 2 反应温度对处理效果的影响

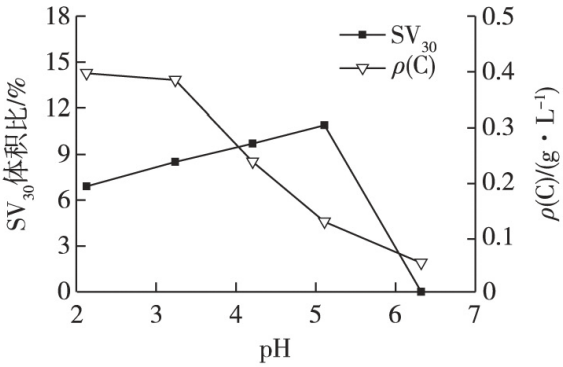
2.2 反应温度对处理效果的影响

控制 pH 为 2.37、PAM 投加量为 0.5 mg/L 和搅拌时间为 30 min，研究反应温度对废水处理效果的影响，结果如图 2 所示。

从图 2（a）中可以看出：随着温度的升高，COD、UV_{254} 和 UV_{410} 去除率均为先升高后降低。反应温度为 40 ℃时，各项指标的去除率最高。温度过高可能会导致水中污染物蒸发，污染空气。由图 2（b）所示：温度对沉降性能和沉渣量的影响并不显著。由于实际运行中废水进水温度在 40 ℃左右，因此选择和进水水温相接近的操作温度更为经济。



(a) 去除率



(b) 沉降性能

图 3 pH 对处理效果的影响

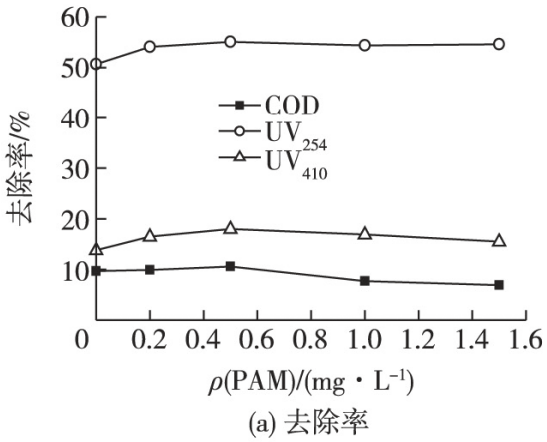
2.3 pH 对处理效果的影响

控制反应温度为 40 ℃、PAM 投加量为 0.5 mg /L 和搅拌时间为 30 min，研究 pH 对处理效果的影响，结果如图 3 所示。

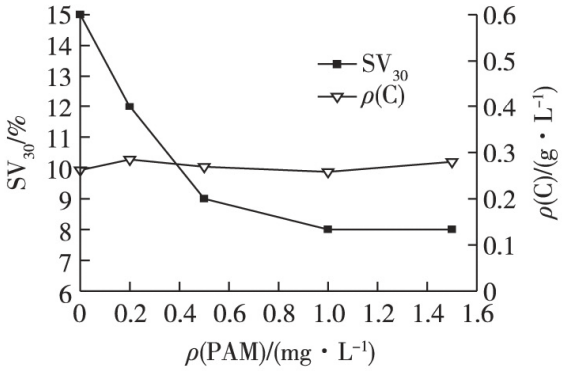
从图 3（a）中可以看出：当 pH 为 3.24 时，UV_{254} 和 UV_{410} 的去除率分别为 58.5% 和 36.6%，此时 COD 的去除率为 10.7%，低于 pH=2.13 时的 COD 去除率。但由于调节 pH 从 3 降低到 2 需要多消耗 30% 的酸量，并且酸的加入会提高水中盐分的含量，增加处理成本。在实验过程中，pH < 4 时，可以明显地观察到沉淀生成，而 pH > 5 时，已观察不到明显的沉淀。由图 3（b）中可以发现：随 pH 升高，SV_{30} 先略有升高后降低，当 pH=6 时，SV_{30} 显著降低，此时生成沉淀的质量最小。综合实验数据和经济成本选择 pH ≈ 3 为最优 pH 值，此时所用 H_2SO_4（体积比 1：1）的量为 1.4 mL/L，产生的沉渣量为 0.33 g /L。

2.4 PAM 的投加量对处理效果的影响

控制反应温度为 40 ℃、pH ≈ 3.0 和搅拌时间为 30 min，研究 PAM 投加量对处理效果的影响，结果如图 4 所示。



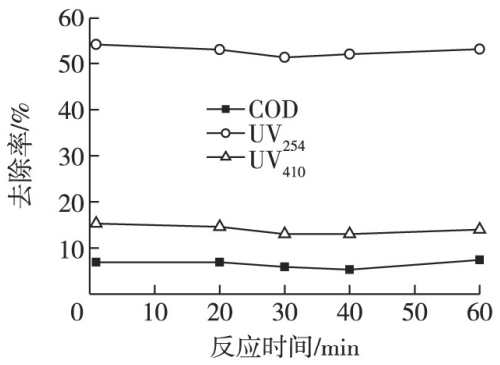
(a) 去除率



(b) 沉降性能

图 4 PAM 投加量对处理效果的影响

从图 4（a）中可以看出：不同 PAM 投加量对 COD 去除率的影响不显著，但仍有小幅上升和下降，适度投加 PAM 可以提高废水的沉降性能，该过程包括混合及絮凝两个阶段，利用电性中和、压缩双电层、吸附架桥和网捕等原理提高废水的沉降性能。但是若 PAM 投加过量，则可能会有部分残留在溶液中，导致 COD 的升高。UV_{254}、UV_{410} 与 COD 的变化趋势相同，均在 PAM 投加量为 0.5 mg /L 时去除率较好。由图 4（b）可以看出：沉淀的生成量随着 PAM 投加量的改变并无显著变化，但沉淀的沉降性能差异较大，当 PAM 投加量为 0.5 mg /L 时，沉降速度较快，上清液较清澈，且各项指标去除率均为最高，有利于后续处理。因此，选择 PAM 投加量为 0.5 mg /L 为最优条件。



(a) 去除率

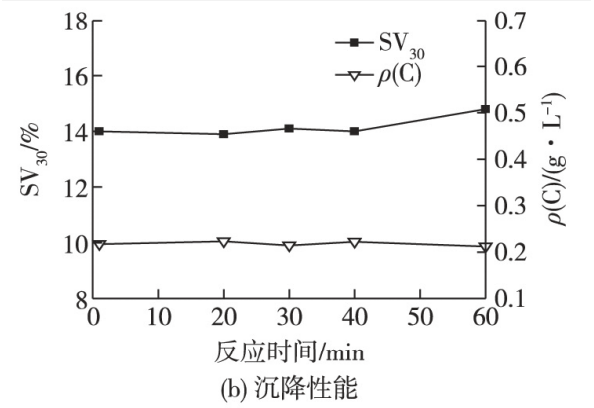


图 5 搅拌时间对处理效果的影响

2.5 搅拌时间对处理效果的影响

控制反应温度为 40 ℃、pH 为 3.0 和 PAM 投加量为 0.5 mg /L，研究 pH 对处理效果的影响，硫酸加入后搅拌的持续时间在 0~60 min 之间取值，所得结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出：搅拌时间对各项指标的去除率以及沉降性能的影响均不显著。搅拌时间过长会增加处理设备的容积，增加投资，污染物去除效率并无很大提升，因此，在加入硫酸后搅拌均匀约 1 min 后即可投加 PAM。

2.6 红外光谱分析

褐煤气化废水中有机物的化学键或官能团会在特定的区域出现相应的红外光吸收带。常见的煤化工废水中涉及的红外光谱吸收峰如表 3 所示[15]。

表 3 褐煤气化废水分析中涉及的红外光谱特征吸收峰

官能团	波数/cm^{-1}
芳香 C—H	3 100 ~ 3 000
芳香 C ═C	~ 1 600
—OH	3 640 ~ 3 200
N—H	3 500 ~ 3 300
C ═O	~ 1 700
C—O	1 300 ~ 900

对氧化前后进出水进行红外光谱的扫描，分析反应前后官能团的变化，结果如图 6 所示。

由图 6 可知：3 200、3 400、1 700 和 1 600 cm^{-1} 附近的吸收峰在氧化后减弱，说明—OH、N—H、C—O 和 C=C 被破坏。1 100 cm^{-1} 附近吸收峰在处理后有明显降低，说明 C—O 减少。650 ~ 900 cm^{-1} 的吸收峰对应苯环上的取代基位置，可以看出反应后取代基的位置也发生了改变[16-17]。

由于反应前后 C=O 和 C=C 数量减少，导致了废水的色度降低；在反应前后 N—H 和 C—O 发生断裂，说明在反应的过程中，水中物质的结构发生变化，小分子物质增多，有利于可生化性的提高。

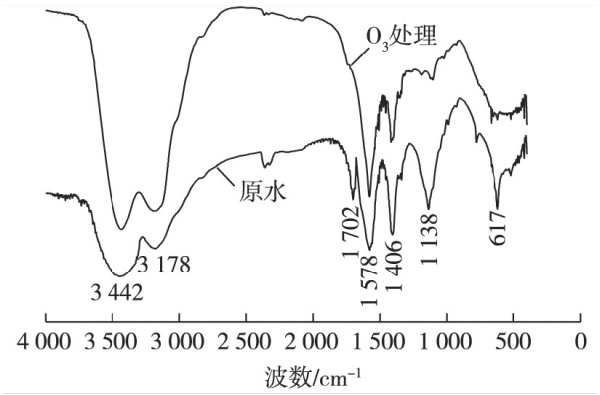


图 6 氧化前后 FT-I R 图谱对比

3 结 论

通过析因分析实验，得到对褐煤气化废水处理效果的影响从大到小的顺序为反应温度、pH、PAM 投加量和搅拌时间。随后按此顺序的单因素实验得出最佳酸沉条件：反应温度为 40℃ 左右，pH ≈ 3.0，PAM 投加量为 0.5 mg /L，搅拌时间约 1 min。反应后 COD 去除率为 12.7%，UV_{254} 去除率为 56%，UV_{410} 去除率为 21.4%。实验过程中所用 H_2SO_4（体积比 1：1）的量为 1.4 mL /L，产

生的沉渣量为 0.33g /L。处理效果达到预期目的，有效地去除了废水中的大分子不饱和有机酸类物质，为后续氧化处理提供了较好的氧化条件。

参考文献

［1］郝成浩，朱生华，白永辉，等 .CO_2 气氛对胜利褐煤热解过程的影响［J］. 燃料化学学报，2017，3: 272.

［2］吴大刚，赵代胜，魏江波 . 煤化工过程气化废渣和废碱液的产生及处理技术探讨［J］. 煤化工，2016，6: 56.

［3］唐慧儒，黄镇宇，沈铭科，等 . 褐煤脱水及水质净化研究［J］. 中国环境科学，2015，3: 735.

［4］宋银敏，冯伟，王云飞，等 . 胜利褐煤燃烧中未反应残留物结构特性及铁的添加效应［J］. 燃料化学学报，2016，12: 1447.

［5］许超，刘猛，段钰锋，等 . 云南褐煤掺混城市污泥共水热产物理化特性研究［J］. 现代化工，2017，1: 171.

［6］何玉玲，褚春凤，张振家 . 高浓度煤气化废水处理技术研究进展［J］. 工业水处理，2016，9: 16.

［7］胡学伟，靳松望，王亚冰，等 . 煤气化废水中有机物对磷酸铵镁结晶法去除氨氮的影响［J］. 环境化学，2014，11: 1957.

［8］刘建伟，谌伦建，薛中会，等 . 煤炭气化焦化废水的微生物处理技术现状［J］. 现代化工，2015，1: 28.

［9］武强，谷启源，陈凯华，等 . Fenton 试剂 – 混凝沉淀深度处理煤气化废水的实验研究［J］. 煤化工，2011，6:45.

［10］常功法，洪卫，刘勃，等 . 煤化工废水生化处理有机营养剂增效技术研究［J］. 水处理技术，2017，1: 82.

［11］曹宏斌 . 关于煤化工废水处理的思考及技术应用［J］. 煤炭加工与综合利用，2016，10: 3.

［12］任健，何松波，孙承林 . 腐殖酸协同 Mn^{2+} 催化臭氧氧化降解五氯苯酚［J］. 现代化工，2013，7: 68.

［13］乔瑞平，魏祥甲，王兰，等 .$O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ 催化氧化深度处理煤气化废水的研究［J］. 安全与环境学报，2016，6: 219.

［14］权攀，陆曦，党孟辉，等 . 褐煤气化废水的物化预处理［J］. 南京工业大学学报 (自然科学版)，2015，37(4) : 129.

［15］WEI M Y，GAO L，LI J，et al. Activation of peroxymonosulfate by graphitic carbon nitride loaded on activated carbon for organic pollutants degradation［J］. Journal of Hazardous Materials，2016，316: 60.

［16］YU Y，WEI H Z，YU L，et al. Sewage–sludge–derived carbonaceous materials for catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of m–cresol in batch and continuous reactors［J］.Environmental Technology，2016，37(2) : 153.

［17］YU Y，WEI H Z，YU L，et al.Catalytic wet air oxidation of mcresol over a surface–modified sewage sludge–derived carbonaceous catalyst［J］.Catalysis Science & Technology，2016，6(4) : 1085.

本刊物所载文献均为网络转载，仅用于交流学习。