

# 目 录 | CONTENTS

## ■ 卷首语

臭氧，未来可期

## ■ 行业要闻

- 中国环保机械行业协会臭氧专委会 2019 年会暨臭氧技术跨界应用论坛成功举办 ..... 01
- 中国环保机械行业协会臭氧专委会秘书处拜访山东省生态环境厅 ..... 02
- 2019 中国国际节能环保技术装备展示交易会蓉城圆满闭幕 ..... 03

## ■ 市场纵横

- 污水深度处理和资源化利用三大细分市场的需求前景广阔 ..... 05

## ■ 技术交流

- 中国臭氧发生器现状与展望 ..... 07
- 臭氧发生器检测、评估及验证 ..... 09
- 烟气 CFD 模拟计算在臭氧烟气脱硝中的应用案例 ..... 16
- 钢铁企业烧结烟气臭氧脱硝案例分析 ..... 21

## ■ 信息发布

- GB/T 37894-2019 《水处理用臭氧发生器技术要求》正式发布 ..... 25

## ■ 工程案例

- 鞍钢集团化工五期焦化废水升级改造工程 ..... 40
- 低温烟气脱硫脱硝案例展示 ..... 41

## ■ 科研文献

- 臭氧氧化脱硝技术处理石化废气的应用 ..... 43
- 催化臭氧氧化降解 PCB 有机废液及其机理 ..... 47

## 中国环保机械行业协会臭氧专委会 2019 年会暨臭氧技术跨界应用论坛成功举办

□ 供稿: 臭氧专委会秘书处

10月23日,由中国环保机械行业协会臭氧专委会主办,青岛国林环保科技股份有限公司承办的中国环保机械行业协会臭氧专委会2019年会暨臭氧技术跨界应用论坛在四川成都世纪城假日酒店召开。

本次大会邀请了中科院过程研究所朱廷钰研究员、浙江大学王智化教授、华南理工大学汪晓军教授、山东省城市供排水水质监测中心贾瑞宝研究员、暨南大学李明玉教授、山东大学王鹏副教授、南昌大学魏林生教授以及国林环保、黑猫集团、龙净环保、新

大陆环保等行业内专家、企业,就臭氧行业的创新之路进行探讨研究。成都经信局副局长张鲁信、中国环保机械行业协会秘书长于鸿立出席会议并作重要讲话,臭氧专委会主任魏林生教授主持大会。

会上,专家就企业关心的政策、技术、工程应用等诸多方面热点问题逐一详细进行了讲解,对行业标准、现状与发展、臭氧脱硝机理及应用、臭氧发生器的检测、评估、验证展开了热烈讨论。



## 中国环保机械行业协会臭氧专委会秘书处拜访山东省生态环境厅

□ 供稿: 臭氧专委会秘书处

9月27日,臭氧专委会主任魏林生教授携秘书处工作人员,拜访山东省生态环境厅,与大气规划处张金智处长等工作人员进行了交流学习。

魏林生主任向大气规划处汇报了臭氧专委会成立以来开展的活动及为规范行业发展、推动行业进步做出的工作,并希望将来有更多与生态环境厅交流学习的机会,加强政府与协会之间的沟通,为政府决策提供有力的帮助和准确的数据。

张金智处长对臭氧专委会一行人的到访表示了欢迎,并对专委会成立一年以来做出的工作进行了肯定。

双方就行业自律、行业标准、臭氧污染、在线数据监测等问题进行了交流讨论;同时互相保留了联系方式,未来将通过多种渠道,加强沟通交流、技术知识分享和政策深度解读,进一步规范企业经营,促进行业发展。

## 2019 中国国际节能环保技术装备展示交易会蓉城圆满落幕

□ 供稿: 中国环保机械行业协会秘书处

10月24日, 2019中国国际节能环保技术装备展示交易会暨中国(成都)节能环保产业博览会在成都世纪城新会展中心开幕。

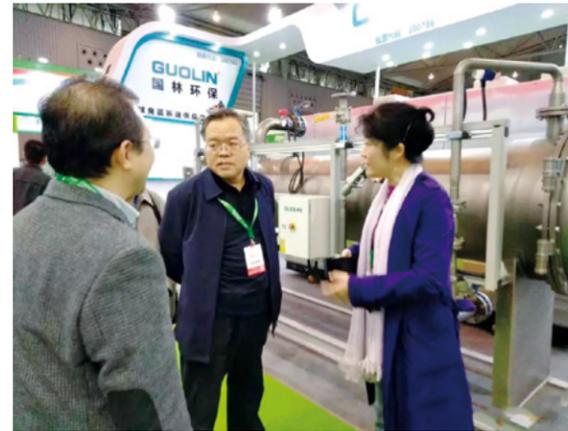


作为本次博览会的主要组织协办单位, 为推动臭氧氧化工艺在环保领域的市场聚焦, 加强臭氧企

业西部市场交流合作, 中国环保机械行业协会在本次博览会上设立了臭氧专区。来自国内臭氧业内四家优秀企业在本次博览会设立展台, 向入场观众集中展示了国内臭氧领域近期最新技术及科研成果。



本次展会以“绿色工业, 创新发展”为主题, 以推动工业绿色发展和工业企业转型升级为目标, 展会关注绿色发展, 聚焦绿色工业, 助推创新发展, 集中展示绿色制造体系建设取得的阶段性成果, 充分发挥绿色制造体系优秀企业的示范引领作用。来自20多个国家“2019年‘一带一路’倡议下可持续发展与生态文明建设研修班”, 以及韩国、德国、法国等国际展团参展参会参展企业有中国节能中国石化、



中国中车、中国电建、北汽集团、天能集团、海尔集团、华友钴业、中国天楹、陕鼓集团、中国北方稀土、青岛国林环保、福建新大陆环保等央企、国企、民企、上市公司以及科技创新型企业、众多国外企业和科技研发机构等400余家改革开放前沿窗口的深圳展区、国家高新技术产业基地苏州展区以及未来将建成区域中心城市、国家级开发区、先进制造业基地的淮州新城展区亮相展会。



参展企业对本次展会展出效果做出积极回应, 并表示将继续积极参加协会组织的相关工作及出展活动。

## 污水深度处理和资源化利用三大细分市场的需求前景广阔

□ 摘自: 北极星水处理网

随着对国家环保产业政策的落实, 水处理行业在“总量控制”上已经取得了一些成效, 但从“质量控制”上来说, 还任重而道远。饮用水深度处理、污水提标改造和污废水资源化回用领域的市场规模十分广阔。

### 一、饮用水深度处理领域

我国目前的饮用水标准为新版《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006), 规定自2007年7月1日起全面实施, 自2012年7月1日起强制执行。2011年, 住房城乡建设部城市供水水质监测中心会同有关单位组织国家认可的专业水质检测机构对占全国城市公共供水能力80%的自来水厂出厂水进行了抽样检测。按新的《生活饮用水卫生标准》评价, 自来水厂出厂水质达标率为83%。

城市化的进程都是与各自的母亲河水系分不开的, 对水质的关注和认识也是人类文明发展的重要组成部分。大体上讲, 水质标准的发展可分为: 卫生、安全和健康三个阶段。我们已经经历了卫生阶段, 现在正处于水质安全的阶段, 健康的理念正在萌芽和发展中。从2016年起地级以上城市和部分有条件的县级单位需定期发布集中式生活饮用水水源水质信息, 其中前者需每月一公开, 后者需一季一公开。

在此背景下, 全国上海、杭州、深圳等地分别制定发布了饮用水达标提标行动, 对现有的饮用水标准进行提升, 一方面是引导供水企业提高饮用水水质要求; 另一方面也是政府主管部门回应社会公众迫切关心的饮用水安全问题、强化政府监管的有力举措。上述地方政府的举措具有很强的示范作用, 目前很多地区已出台相关举措, 推动了饮用水深度处理市场的快速成长。

### 二、污水深度处理领域

近年来随着水环境压力的加大, 我国的污水处理排放标准不断提升。

2015年国家环保部发布修订国家环境保护标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)的征求意见稿, 根据环境保护工作的要求, 在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱, 或环境容量较小、生态环境脆弱, 容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区, 应严格控制污染物排放行为, 在上述地区的城镇污水处理厂执行水污染物特别排放限值。

其中“特别排放限值”中的某些控制项目已经达到地表IV类水标准。除此之外, 北京、天津、江苏、浙江、安徽等地均出台了地方的污水排放标准, 均严于现行国家标准。

韦伯咨询了解到, 2017年我国城市污水处理率已经达到94.54%, 县城污水处理率已经达到90.21%, 从污水处理率来看目前均已达到十三五要求。但是当前国家对污水处理厂的排放标准逐步提高, 越来越多的城市污水处理厂排放标准由原来的《城镇污水处理厂污染物排放标准》GB18918-2002中的二级、一级B标准提升为一级A或者更高标准。为达到更高的排放标准, 污水处理厂的提标改造迫在眉睫。

据住建部发布的数据, 2017年全国仅城市就有2,209座污水处理厂, 合计处理规模15,743万立方米/日。为推动落实“水十条”任务要求, 生态环境部建立了覆盖所有处理规模0.05万立方米/日及以上的污水集中处理设施清单, 目前《全国污水集中处理设施清单》已经公布, 其中第一批清单涵盖了上海、福建、广东、甘肃、宁夏的998家污水集中处理设施, 合计日处理能力逾4,425万立方米, 名单明确了到2020年底应执行的排放标准和目前实际执行的排放标准。其中, 面临提标(2020年底应执行排放标准高于当前排放标准)的处理规模逾3,038万立方米/日, 约占68%。污水提标改造需求带来的深度水处理市场增量可观。

### 三、再生水、新生水与资源化领域

“十三五”全国城镇污水处理及再生利用设

施建设规划指出, 我国应进一步统筹规划, 合理布局, 加大投入, 实现城镇污水处理设施建设由“规模增长”向“提质增效”转变, 由“污水处理”向“再生利用”转变, 全面提升我国城镇污水处理设施的保障能力和服务水平, 使群众切实感受到水环境质量改善的成效。

我国目前再生水处于起步阶段, 京津冀地区相对超前。截至2017年, 京津冀地区的再生水利用率已超过35.0%, 而其他城市和县城不足5%。《“十三五”全国城镇污水处理及再生利用设施建设规划》要求“十三五”期间, 新增再生水利用设施规模1,505万吨/日, 其中, 设市城市1,214万吨/日, 县城291万吨/日, 再生水开发利用迎来了快速发展的市场机遇。

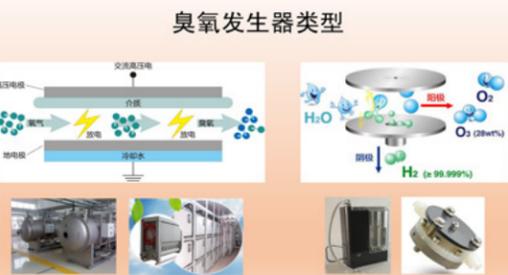
污废水资源化是通过将污废水进行深加工, 提取污废水中的水、盐等有价值的资源, 实现水中价值物的资源化利用和商业价值, 变废为宝, 物尽其用, 资源循环。资源化对技术和工艺等要求更高, 挑战更大, 环保水务行业的科技创新和跨界成果运用, 加快了污废水资源化市场开发的进程。因此, 新生水市场应运而生。新生水是利用超滤和反渗透双膜先进技术, 将生活污水和工业废水加工成高品质再生水, 达到饮用水标准或高品质工业用水。目前, 国家有关部门和产业界正在探索新生水开发利用的新模式。

污水再生利用是解决水资源短缺和污染的根本途径。水环境问题的根源在污水, 构建污水再生利用系统是城镇和产业可持续发展的重要保障。

# 中国臭氧发生器现状与展望

□ 魏林生 南昌大学

2019年10月，臭氧专委会在成都举办2019年臭氧专委会年会暨臭氧技术应用论坛。本次年会授课专家分别从政策面、技术面、应用面对行业内企业关心的重点、难点、疑虑问题进行了详细讲解和深层次剖析，现场为大家答疑解惑，针对技术难点及应用方面的问题展开了讨论。从本期开始，我们将陆续将授课老师的课件分享给大家，本期分享的是臭氧专委会主任魏林生教授和山东省城市供排水水质监测中心贾瑞宝研究员的课件。



中国臭氧技术网 CHINA OZONE TECHNOLOGY NETWORK www.china-ozone.net. Includes logos for OZONE and various technical publications.

## 国内标准及手册

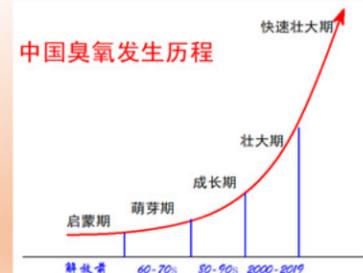
- GB/T 37894-2019《水处理用臭氧发生器技术要求》，2020年7月1日实施。住建部发布的CJ/T 322-2010《水处理用臭氧发生器》；CJ/T 3028.1-1994《臭氧发生器》和CJ/T 3028.2-1994《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》
- 卫生部《臭氧发生器安全与卫生标准》（GB 23282-2011）
- 环境保护部《环境保护产品技术要求——臭氧发生器》（HJ/T 264-2006）。HCRJ 058-1999《臭氧发生器认定技术条件》
- 中国建筑工业出版社2013年出版的《生活饮用水净化用臭氧系统设备选用指南》
- JJG 1077-2012《臭氧气体分析仪》

## 国外标准及手册

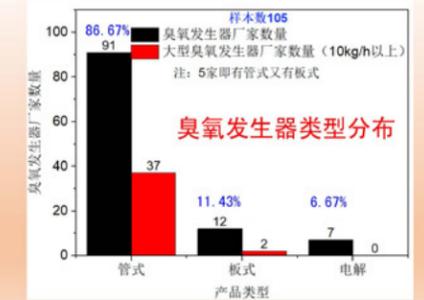
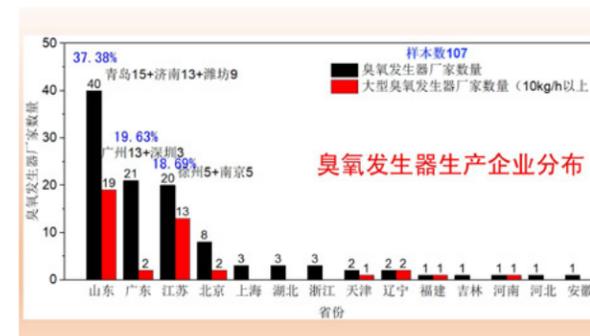
- 德国的DIN 19627-2018-01《Ozone generation plants for water treatment》
- DIN 19627-1993-03; DIN19627-1980-01
- 美国的NSF/ANSI 222-2006e《Ozone generators》
- 日本臭氧协会的《臭氧技术手册（2016年修订版）》
- 德国《水处理行业臭氧使用指南》

Municipal	Industrial	Food
<ul style="list-style-type: none"> <li>Activated Sludge</li> <li>Advanced Oxidation</li> <li>Aerification</li> <li>Biosolids</li> <li>Congestion</li> <li>Color</li> <li>Cyanobacteria</li> <li>Drinking Water</li> <li>Disinfection</li> <li>Flotation</li> <li>Gasoline</li> <li>Hazardous Acids (HMA)</li> <li>Hydrogen Sulfide</li> <li>Iron</li> <li>Manganese</li> <li>Mercury</li> <li>Natural Organic Matter (NOM)</li> <li>Odor</li> <li>Pharmaceuticals</li> <li>Phenols</li> <li>Pharmaceuticals</li> <li>Sludge Reduction</li> <li>Taste and Odor</li> <li>Trihalomethanes (THM)</li> <li>Volatile Organic Compounds (VOC)</li> <li>Wastewater Treatment</li> <li>Water Reuse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Air Treatment</li> <li>Apparel</li> <li>Automotive</li> <li>Bleach Water</li> <li>Clean-in-Place (CIP)</li> <li>Coating Towers</li> <li>Electronics</li> <li>Fire Retardant</li> <li>Food</li> <li>Gas</li> <li>Sanitizers</li> <li>Silver Nanoparticles</li> <li>Laundry</li> <li>Leak</li> <li>High Tool</li> <li>Nitrogen Oxide (NOx)</li> <li>Plastics</li> <li>Prints and Dyes</li> <li>Pulp and Paper</li> <li>Soil Remediation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Agriculture</li> <li>Bottled Water</li> <li>Cheese</li> <li>Corn</li> <li>Milk</li> <li>Preservation</li> <li>Shrimp</li> <li>Storage</li> <li>Wine</li> </ul>
		Medical
		<ul style="list-style-type: none"> <li>Dental</li> <li>Medicine</li> <li>Controlled Oil</li> <li>Ozone Therapy</li> <li>Wounds</li> </ul>

## 臭氧应用



详见：第三期《臭氧产业》&中国臭氧技术网www.china-ozone.net



## 国外臭氧发生器品牌

- 赛莱默(中国)有限公司——赛莱默水处理系统 (沈阳)有限公司 WEDECO a system brand
- 得利满水处理系统(北京)有限公司——奥宗 SUEZ
- 尼亚环保技术(天津)有限公司 Mitsubishi 日本三菱电机
- 意大利欧意艾(O. E. I)臭氧国际电气公司——De Nora 迪诺拉 DE NORA

## 2018年市场占有率



注：统计数据来源于国内市场公开招标、邀请招标以及行业内相互交流信息，数据不全面仅供参考。

## 国产臭氧发生器性能现状

- 技术指标先进性方面：单机产量、浓度、电耗
- 技术可靠性方面：放电管、电源、仪器仪表、控制系统
- 性能稳定性方面：衰减、放电管击穿
- 经济适用性方面：设备投资、运行费用、维护管理费用
- 国际竞争力方面

## 展望

- 大力提高研发力度开发高端臭氧系统，以满足市场对大型、高性能臭氧设备的需求，抢占高端市场
- 加强基础研究，提高臭氧设备的可靠性、系统配套水平、仪器仪表的稳定性和系统控制水平
- 加大投入臭氧应用技术研发，拓展臭氧应用领域，寻求更大市场空间
- 进一步规范市场，避免恶性竞争局面
- 鼓励臭氧设备制造企业积极参与国际市场的竞争

Ozone News Volume 47, No 1

PRESIDENT'S MESSAGE

It is my personal view that the COA can be a new and additional regional group in two to four years, if that is what we want. Yes, I know: bylaws and rules would have to be amended. But so what? China is too big to not be part of the IOA. Keep in mind everything that is going on in China with regards to ozone. The majority of AOP patents worldwide are in Chinese ownership, for example. This is just one fact. I am convinced: An IOA without China is not an IOA. The potential for members is huge and will also reinforce the entire IOA.

左二：IOA主席 Paolini

# 臭氧发生器检测、评估及验证

贾瑞宝 山东省城市供排水水质监测中心



## 汇报提纲

- 1 给水用臭氧发生器应用现状
- 2 臭氧发生器检测评估验证
- 3 总结与展望

## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 1.1 臭氧氧化工艺广泛应用

#### 水源水质问题突出

我国饮用水源类型复杂，水质复合污染问题突出，新兴污染物频现，供水突发事件频发。

#### 重点流域水源水质

- 氮磷物质，高藻高嗅味
- 氨氮，有机物
- 重金属
- 无机盐离子

#### 标准外新兴污染物

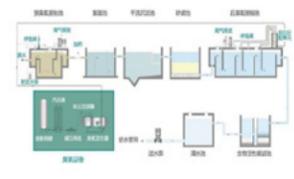
抗生素、内分泌干扰物、全氟化合物等非常规污染.....



## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 饮用水深度处理工艺提标加速

- 臭氧-活性炭深度处理技术是饮用水深度处理主流技术之一。
- 饮用水处理中臭氧主要用于预氧化、臭氧-活性炭和消毒。



工艺流程：原水-预臭氧-混凝-沉淀-砂滤-臭氧-活性炭-清水池-消毒-出水

- 作用机理：把臭氧的强氧化作用、充氧作用与活性炭的物理吸附作用及微生物降解作用结合起来，对有机污染物具有高效光谱去除作用。
- 处理效果：对耗氧量COD<sub>Mn</sub>去除率在25%-50%；三氯甲烷和氯乙酸前体物去除约50%，对微囊藻毒素、内分泌干扰物也能有效去除。

## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 高品质水需求迫切

随着生活饮用水卫生标准的提升，人们对高品质水的需求日益迫切，面对复杂多变的饮用水源，水厂实施深度处理工程势在必行。

上海颁布全国首个地方饮用水水质标准，指标新增5项，达到111项，并对原有的40项指标进行了大幅提升。

深圳市正在推进优质饮用水全覆盖工作，争取2025年实现全城直饮。

浙江省颁布了《浙江省城市供水现代化水厂评价标准》，江苏省正在推进深度处理工艺全覆盖。



## 一、给水用臭氧发生器应用现状

目前臭氧活性炭工艺处理水量达到3500万m³/d以上，装备臭氧发生器达3000kg/h。



- 江苏省：2020年臭氧活性炭深度处理工艺全覆盖。
- 山东省：2020年深度处理工艺覆盖：高级氧化、臭氧活性炭、膜组合工艺。

## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 北京田村水厂深度处理工艺有效解决了有机物和臭味问题

#### 原有工艺

- 水源：团城湖原水主要来自密云水库和河北四库
- 处理规模：17万m³/d
- 建成时间：1985年
- 工艺流程：原水-机械搅拌澄清池-虹吸滤池-臭氧接触池-活性炭池-清水池-出水
- 处理效果：进水平均浊度3.27NTU，出水0.18NTU，去除率94.57%；进水平均COD<sub>Mn</sub>为2.04mg/L，出水0.49mg/L，去除率76%；进水臭味2-3级，出水基本无臭味、异味。

#### 新建工艺

- 水源：张坊水源
- 处理规模：17万m³/d
- 建成时间：2008年
- 工艺流程：张坊田村水厂出水-V型滤池-臭氧接触池-活性炭池-清水池-出水，其中张坊田村水厂采用隔板反应池-斜板沉淀池-虹吸滤池
- 处理效果：进水平均浊度NTU，出水0.16NTU，去除率62.12%；进水平均COD<sub>Mn</sub>为1.04mg/L，出水0.37mg/L，去除率64.4%；进水臭味1级，出水基本无臭味、异味。

## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 1.2 臭氧装备系统产业快速发展

#### 臭氧产业发展历程

臭氧技术应用推动了臭氧设备产业发展，在国家水专项等项目支持下，国产臭氧发生器形成20-120公斤/小时玻璃和非玻璃介质大型臭氧发生器系列产品。



## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 臭氧发生器标准体系

- 现有标准以产品标准为主，缺乏工程应用、检测评估标准规程。
- 国内标准规范
  - 国标GB/T 37894-2019《水处理用臭氧发生器技术要求》已于2019年8月30日发布，2020年7月1日实施
  - 住建部《水处理用臭氧发生器》(CJ/T322-2010)标准
  - 环境部《臭氧发生器》(HJ/T264-2006)
  - 卫生部《臭氧发生器安全与卫生标准》(GB23282-2011)
  - 《生活饮用水净化用臭氧系统设备选用指南》
- 国外标准规范
  - 德国DIN19627-2018 Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung (《用于水处理的臭氧发生器标准》)
  - 美国NSF/ANSI 222-2006e Ozone generator (《臭氧发生器NSF/ANSI222-2006》)
  - 日本オゾン(臭氧)协会的オゾンハンドブック(《臭氧技术手册》)

## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 《室外给水设计标准》(GB50013-2018)

相比《室外给水设计规范》(GB 50013-2006)规定了臭氧投加量，增加了溴酸盐控制。

9.10.3 臭氧设计投加量宜根据待处理水的水质状况并结合试验结果确定。也可参照相似水质条件下的经验选用，预臭氧宜为0.5mg/L-1.0mg/L,后臭氧宜为1.0mg/L-2.0mg/L。

当原水溴离子含量较高时,臭氧投加量的确定应考虑防止出厂水溴酸盐超标,需要采取阻断溴酸盐生成途径或降低溴酸盐生成量的工艺措施。

现行国家标准《生活饮用水卫生标准》GB5749 规定采用臭氧处理工艺时,出厂水溴酸盐限值为0.01mg/L。

## 一、给水用臭氧发生器应用现状

### 1.3 臭氧发生器行业问题

#### 臭氧发生器质量良莠不齐,存在“虚标”现象

臭氧产量、臭氧浓度等指标存在虚标现象;臭氧浓度衰减值、臭氧放电管击穿率各厂家水平差距较大。

#### 臭氧发生器实际运行效果待评估

受气源、冷却水等因素的影响,臭氧系统实际运行效果差距较大,对水质的处理效果不明确。

#### 臭氧发生器第三方检测机构缺乏,臭氧行业亟需规范

企业自行开展臭氧发生器性能指标的检测,检测结果缺乏公信力。

急需建立臭氧发生器的检测-评估-验证标准化技术体系,规范行业行为,引领水处理应用市场的健康发展,提升臭氧装备国际竞争力。

### 汇报提纲

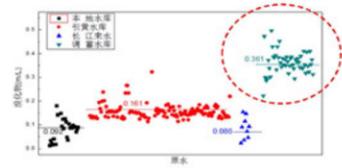
- 1 给水用臭氧发生器应用现状
- 2 臭氧发生器检测评估验证
- 3 总结与展望

### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 臭氧-活性炭深度处理技术研究

##### 1. 主要现状问题

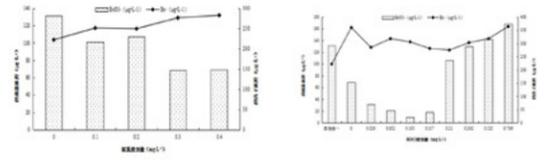
- 高溴离子水质特征溴酸盐生成特性不明确。
- 现有工程中臭氧氧化池设计缺乏理论依据，臭氧利用效率低。
- 现有活性炭滤池设计、运行缺乏成熟、系统的工程参数。
- 臭氧-生物活性炭深度处理存在微生物泄漏等微生物安全问题。



### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 提出了臭氧化溴酸盐控制技术

- 限制臭氧投加量：臭氧投加量 < 3mg/L
- 氨/臭氧联合（在臭氧氧化前投加氨）：氨氮0.3-0.5mg/L
- 过氧化氢/臭氧联合：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>比值为3
- 氯预氧化/氨联合预处理/臭氧：HOCl预氧化5min，氨（以N计）0.2-0.4mg/L
- 高锰酸盐预氧化/氨耦合预处理/臭氧工艺：高锰酸钾1.5mg/L，反应10min，投加氨氮0.5mg/L，反应5min



### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 完善臭氧发生器标准体系

- 产品标准：《水处理用臭氧发生器技术要求》已于2019年8月30日发布。
- 应用标准：《给水处理臭氧系统应用规程》，中国环保机械协会，正在编制。
- 评估标准：《臭氧系统检测评估技术规程》，中国质检协会，正在编制。
- 应用手册：《臭氧技术应用手册》，中国建筑工程出版社，正在编制。



### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 2.1 水专项推动臭氧技术发展

国家“水体污染控制与治理”科技重大专项

水专项是我国2006年-2020年16个重大科技专项之一，通过科技创新逐步建立水污染治理、水环境管理和饮用水安全保障三个技术体系。

十五 重点突破 → 十二五 深化完善 → 十三五 推广应用

水专项完善了臭氧-活性炭深度处理技术体系，在全国重点流域建立了系列深度处理示范工程水厂，推动了臭氧设备产业发展。

支撑课题--

- 十五黄河项目：黄河下游地区饮用水安全保障技术与综合示范
- 十五南水北调课题：南水北调山东受水区水安全保障技术与综合示范
- 十五产业化课题：大型臭氧发生器设备研制及其产业化
- 十五设备材料课题：城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准化

### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 2.关键技术突破

- 臭氧消耗特性识别技术
- 溴酸盐生成途径及控制技术
- 高效臭氧接触池结构设计技术
- 微膨胀上向流活性炭滤池技术
- 炭后微生物风险识别与控制技术

不同水质条件下的臭氧消耗曲线

R:C=30:17

R:C=20:27

### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### “十三五”水专项臭氧发生器调研评估及标准化

任务目标

- 形成城镇供水的臭氧发生器清单及国内外应用状况调研报告；
- 评估臭氧发生器的经济适用性、技术可靠性、性能稳定性、技术可靠性和国际竞争力；
- 在不同流域、不同规模的水厂验证臭氧发生器关键性能指标；
- 建立臭氧发生器第三方测试基地；
- 编制臭氧发生器产品、评估及工程应用标准化文件；
- 研发研制臭氧发生器成套化关键技术装备。

标准化

验证

评估

调研

### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 2.2 臭氧发生器调研评估验证

行业调研

- 调研国内厂家105家，管式臭氧发生器厂家占比86%，大型臭氧发生器制造主要集中在管式。
- 大型臭氧发生器生产企业集中在山东和江苏，广东主要以生产小型臭氧发生器的企业为主。

### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 2.1 水专项推动臭氧技术发展

“臭氧-活性炭深度处理工艺研究”

“大型臭氧发生器研制（20-120公斤/小时）”

“臭氧发生器标准化、智能化、产业化提升”

十五 → 十二五 → 十三五

### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 明确了复杂基质下溴酸盐生成特性

受水区溴酸盐生成机制：通过“间接-直接途径”生成的，羟基自由基途径在溴酸盐生成中起着关键作用。次溴酸是原水臭氧化过程中溴离子转化成溴酸盐的中间产物。

受水区水源水溴酸盐影响因素：研究了臭氧投加量、pH、NH<sub>3</sub>-N和有机物对溴酸盐生成的影响，明确了南水北调水臭氧氧化溴酸盐生成条件。

臭氧投加量对溴酸盐生成的影响

pH对溴酸盐生成的影响

有机物对溴酸盐生成的影响

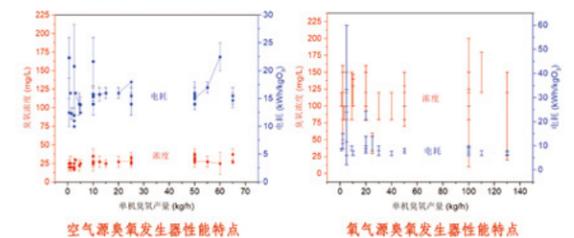
### 二、臭氧发生器检测评估验证

#### 建立臭氧发生器第三方测试平台

- 测试依据：《水处理用臭氧发生器》（CJ/T322-2010）
- 测试仪器：BMT臭氧浓度分析仪；电能质量分析仪；臭氧泄露分析仪；抽气泵；流量计、压力表、温度计、湿度计、湿式气体流量计等仪表。
- 测试指标：臭氧产量、臭氧浓度、臭氧电耗、稳定性、臭氧泄露、调节性能

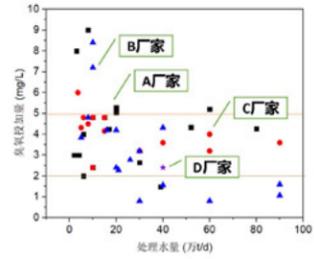
### 二、臭氧发生器检测评估验证

- 空气源时臭氧浓度主要集中在20-40mg/L，电耗主要集中在12-18kWh/kgO<sub>3</sub>；
- 氧气源时臭氧浓度集中在100-150mg/L，电耗主要集中在7-9 kWh/kgO<sub>3</sub>。



## 二、臭氧发生器检测评估验证

□ 饮用水处理中臭氧投加量一般在2mg/L-5mg/L。



## 二、臭氧发生器检测评估验证

- 评估指标体系
- 一级评价指标：技术先进性、技术可靠性、性能稳定性、经济适用性、国际竞争力。
- 二级评价指标：根据臭氧发生器本身特性，通过行业调研、专家咨询等方式优化二级评价指标。
- ▼ 二级指标优化：删除臭氧吸收效率、臭氧泄露，增加应用系统集成配套能力。

权重	一级评价指标	二级评价指标	权重	一级评价指标	二级评价指标
0.30	U <sub>1</sub> 技术先进性	A <sub>1</sub> 臭氧发生器臭氧产量	0.10	U <sub>2</sub> 性能稳定性	C <sub>1</sub> 2h内臭氧浓度与电耗变动
		A <sub>2</sub> 臭氧发生器臭氧浓度			C <sub>2</sub> 调节性能及范围
		A <sub>3</sub> 臭氧发生器臭氧电耗			D <sub>1</sub> 臭氧系统建设成本
		A <sub>4</sub> 应用系统集成配套能力			D <sub>2</sub> 臭氧系统运行成本
0.30	U <sub>2</sub> 技术可靠性	B <sub>1</sub> 放电管寿命	0.20	U <sub>3</sub> 经济适用性	D <sub>3</sub> 臭氧系统维护费用
		B <sub>2</sub> 额定技术指标衰减			E <sub>1</sub> 企业生产规模
		B <sub>3</sub> 臭氧放电管击穿率			E <sub>2</sub> 市场占有率
		B <sub>4</sub> 产品售后服务			E <sub>3</sub> 是否出口及比例

## 二、臭氧发生器检测评估验证

▲ 臭氧发生器评估

□ 评估目的  
在调研基础上，评估我国城镇供水系统臭氧发生器产品行业水平，引领供水行业科技发展，为臭氧发生器验证、产品生产及应用标准化奠定基础。

□ 评估方法  
建立了基于模糊数学的城镇供水关键设备材料多目标性能评估方法。

The flowchart shows the process: 样本收集 (Sample Collection) → 专家打分 (Expert Scoring) → 权重向量 (Weight Vector) → 评估矩阵 (Evaluation Matrix) → 模糊运算 (Fuzzy Operation) → 评估结论 (Evaluation Conclusion). A radar chart shows performance across five dimensions: 技术先进性 (Technical Advancement), 技术可靠性 (Technical Reliability), 性能稳定性 (Performance Stability), 经济适用性 (Economic Suitability), and 国际竞争力 (International Competitiveness). A table lists equipment materials and their evaluation results.

## 二、臭氧发生器检测评估验证

□ 评估结论

- 臭氧发生器技术就绪度九级。
- 臭氧发生器性能稳定性和技术先进性较高，技术可靠性和国际竞争力有待提升。

The radar chart shows high scores in technical advancement and performance stability, but lower scores in technical reliability and international competitiveness. Below it is a table of expert scores and a photo of the evaluation meeting.

## 二、臭氧发生器检测评估验证

① 评估指标

一级评价指标	二级评价指标
U <sub>1</sub> 技术先进性	A <sub>1</sub> 臭氧发生器臭氧产量
	A <sub>2</sub> 臭氧发生器臭氧浓度
	A <sub>3</sub> 臭氧发生器臭氧电耗
	A <sub>4</sub> 臭氧吸收效率
U <sub>2</sub> 技术可靠性	B <sub>1</sub> 放电管寿命
	B <sub>2</sub> 额定技术指标衰减
	B <sub>3</sub> 臭氧放电管击穿率
	B <sub>4</sub> 臭氧泄露
U <sub>3</sub> 性能稳定性	C <sub>1</sub> 2h内臭氧浓度与电耗变动
	C <sub>2</sub> 调节性能及范围
U <sub>4</sub> 经济适用性	D <sub>1</sub> 臭氧系统建设成本
	D <sub>2</sub> 臭氧系统运行成本
U <sub>5</sub> 国际竞争力	D <sub>3</sub> 臭氧系统维护费用
	E <sub>1</sub> 企业生产规模
	E <sub>2</sub> 市场占有率

② 指标录入及自评

③ 专家评估

④ 评估矩阵

⑤ 评估结论

## 二、臭氧发生器检测评估验证

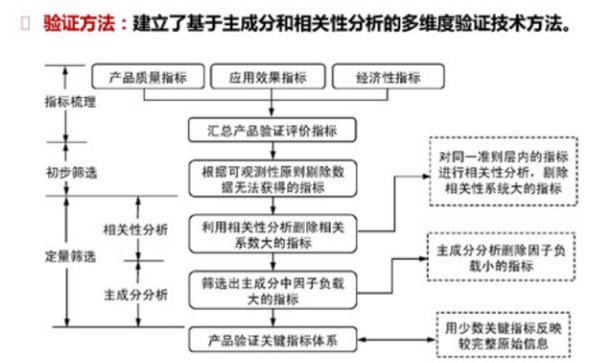
▲ 臭氧发生器验证

□ 验证目的

- 开展臭氧系统关键性能指标的现场测试工作，验证在不同流域、不同规模、不同水质及工艺条件下的技术应用效果；
- 形成CMA典型报告，支撑第三方测试平台建设。

The flowchart details the verification steps: 不同流域/不同规模/不同水质/不同工艺条件 → 验证产品性能(编制评价报告) → 第三方检测 → 验证报告 → 生产性验证 → 设备材料厂家应用案例 → 验证结论.

## 二、臭氧发生器检测评估验证



## 汇报提纲

- 1 给水用臭氧发生器应用现状
- 2 臭氧发生器检测评估验证
- 3 总结与展望

## 二、臭氧发生器检测评估验证

□ 典型案例

- 验证对象：济南F水厂2017年6月投产运行，2台10kg/h臭氧发生器，玻璃管放电，臭氧浓度148g/m<sup>3</sup>，功率70kw。
- 验证指标：臭氧浓度、臭氧产量、臭氧电耗、稳定性、臭氧泄露和调节性能等指标。

## 四、总结与展望

- 技术先进性** □ 我国臭氧设备的臭氧产量、臭氧浓度、臭氧电耗等主要技术指标均已达到国际先进水平，在高端智能制造领域与进口设备技术指标仍有差距。
- 技术可靠性** □ 进口设备臭氧发生器主体和放电管寿命均在15年以上，国产设备参差不齐，放电管、电源、配套仪表故障率较高。
- 性能稳定性** □ 进口设备1年内臭氧产率/浓度无明显衰减，国产臭氧发生器整体稳定性也达到了较好的水平。
- 经济适用性** □ 国产设备价格仅为进口设备的1/2左右，运行管理方面国产设备更具优势。
- 国际竞争力** □ 国产臭氧设备出口比例较小，国际竞争力较弱。

## 二、臭氧发生器检测评估验证

检测结果：

- 臭氧浓度122.6 mg/L-146.4 mg/L，臭氧出气温度24.2-24.5℃，臭氧产量3.76-3.98kg/h，臭氧电耗7.59-8.25kwh/kg。
- 水厂处理水量7.2万m<sup>3</sup>/d，臭氧实际投加量约1.33mg/L。

碘量法现场检测 (Iodine method field detection) and 紫外吸收法现场检测 (Ultraviolet absorption method field detection).

## 四、总结与展望



### 四、总结与展望

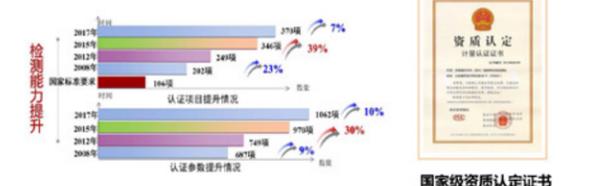
#### 高效安全的饮用水净化工艺

- 工艺绿色化
- 设备国产化
- 装备模块化
- 运行智能化



### 国家级监测评估资质

- 中心实验室加挂国家城市供水监测网济南监测站、国家排水监测网济南监测站牌子，是经国家认监委和住建部联合评审认证的国家级实验室，具有第三方监测评价资质，为全国首家政府设立的供排水行业监测管理机构。
- 水质监测仪器设备644台(套)，35种产品370项目共1062个参数的监测能力具备国家级资质，监测项目涉及水、气体、污泥以及净水剂、滤料、消毒剂、输水管材等。



### 四、总结与展望

#### 智能化水厂建设



### 省市两级监测预警应急能力示范建设



### 四、总结与展望

#### 国家水专项项目/课题连续支持

- “十二五”期间**
  - 南水北调山东受水区饮用水安全 保障技术研究及综合示范(牵头)
  - 地下水源饮用水替代性及硬度控制技术研究与工程示范(牵头)
  - 饮用水放射性污染控制技术及应用装备研发(参与)
- “十三五”期间**
  - 城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准化(牵头)
  - 饮用水安全保障技术体系综合集成与实施战略(参与)
  - 城市供水全过程监管平台整合及业务化运行示范(参与)
  - 城镇供水系统运行管理关键技术评估及标准化(参与)
  - 城市供水全过程监管技术系统评估及标准化(参与)
- “十四五”期间**
  - 黄河下游地区饮用水安全保障研究及综合示范(牵头)
  - 城市供水水质监控网络及预警系统研究与示范(参与)

### 国家水专项中试研发基地和评估验证平台



## 烟气 CFD 模拟计算在臭氧烟气脱硝中的应用案例

张国民 济南三康环保科技有限公司

**摘要：**锅炉燃烧生成的烟气成分比较复杂，有 O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、粉尘等，如果将这些物质直接排放到空气中，其中部分物质会对环境产生非常严重的污染损害，目前在烟气排放的时候都要对烟气中的 NO<sub>x</sub> 进行处理。因为锅炉的类型较多，燃烧的物质成分复杂，所以对 NO<sub>x</sub> 的处理工艺要求也有所不同。臭氧在烟气脱硝中的应用重点是烟气与臭氧的混合反应效率，因为现场的不同，对臭氧与烟气的混合器要求也不同，所以对烟气做 CFD 模拟计算是一种行之有效的手段。

关键词：烟气，脱硝，臭氧，CFD 模拟计算

臭氧在烟气低温脱硝中的应用已经是许多行业可以接受的一种脱硝工艺，但现在出现一种声音对臭氧在脱硝应用中的质疑，这其实是规范的原因。因为锅炉的类型较多，应用的行业不同，锅炉燃烧成分的不同，所以臭氧在烟气脱硝中的应用不能一概而论，特别是臭氧与 NO<sub>x</sub> 的摩尔比数值、臭氧与烟气的混合及反应时间等问题。现在个别企业他们没有实质性的技术应用到臭氧在烟气脱硝的工艺，只是生搬硬套，所以最终的结果有差别。下面是一套臭氧在钢铁烧结机烟气脱硝中的应用方案设计，供大家参考。

### 1、方案设计：

#### 1.1 现场基本参数：

烟气量根据现场测量结果与风机选型对比取得，脱硫塔入口温度 150℃，烟气量 1344000m<sup>3</sup>/h，NO<sub>x</sub>300mg/Nm<sup>3</sup>，SO<sub>2</sub>600mg/Nm<sup>3</sup>，CO5000mg/Nm<sup>3</sup>，脱硫塔出口温度 59℃，烟气量 1640000m<sup>3</sup>/

h。通风机选型参数表中风机入口标态流量 1548000m<sup>3</sup>/h。

现场冷却水水质为除盐水，氧气来源为厂区提供纯度 93% 以上的氧气，仪表气用压缩空气，电源为厂区提供 380/220V（中性点接地）电压。

#### 1.2 设计性能：

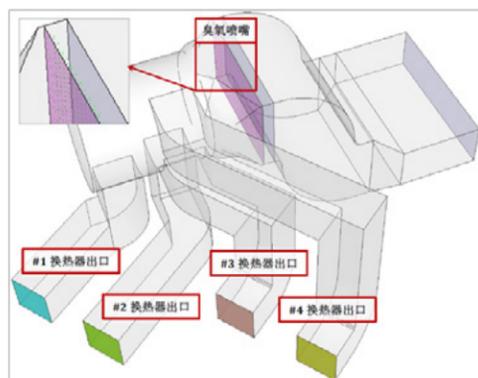
本项目针对烧结机尾部烟气采用臭氧协同脱硝工艺，利用厂里现有氧气做为氧源，经压力、温度检测调节后进入臭氧放电室，在臭氧放电室内的中/高频高压电场中，部分氧气变成臭氧，经流量、压力、温度监测以及气动调节阀后从臭氧发生器出口提供臭氧。然后在烟道上进行臭氧喷射，将生成的臭氧送至臭氧专用喷射系统中，经过臭氧喷枪喷入烟道中，以保证臭氧与烟气的充分混合反应。反应生成的氧化气份经过现有碱液脱硫塔进行 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 以及重金属 Hg<sup>2+</sup> 的协同吸收。最终将 NO<sub>x</sub> 排放由 300mg/Nm<sup>3</sup> 降低至 150mg/Nm<sup>3</sup> 以下满足环保要求。

### 1.3 臭氧发生器设计:

本项目设计臭氧发生器数量为 9\*80kg/h (7 用 2 备)。现场将纯度 93% 以上的氧气稳压后送入臭氧发生器放电室中进行 DBD 放电生成浓度较高的臭氧。臭氧发生器采用国际先进的中 / 高频放电技术, 通过调整产品的电源功率调节臭氧产量, 满足现场不同工况的臭氧需求。

### 1.4 烟气 CFD 模拟计算:

本模拟计算对脱硝系统内部烟气流动特性进行 CFD 数值模拟, 并重点对臭氧与烟气混合均匀情况进行研究。因该项目臭氧投加装置所在直段矩形烟道长度仅 1.0m, 空间局促, 烟气速度控制断面选为喷嘴上游 0.2m 处截面, 臭氧浓度控制断面选为喷嘴下游 0.6m 处截面。



#### 1.4.1 模型假设及简化:

根据该工程的实际运行环境, 在满足工程要求条件下, 为便于模拟计算, 对该净烟道内烟气状况作如下假设和简化:

- (1) 将烟气视为不可压缩牛顿流体;
- (2) 模型入口烟道烟气速度分布均匀;
- (3) 在 CFD 模型中忽略一些对流场影响较小的内部构造 ( 构架, 梁等 );
- (4) 导流板的厚度相对烟道尺寸较小, 模拟时假设其厚度为零。

#### 1.4.2 数学模型:

流体运动规律是有物理学的三大守恒定律支配的, 即质量守恒定律、动量守恒定律和能量守恒定律。这三大定律对流体运动的数学形式就是流体动力学的基本方程组, 这些基本方程组就是流体的控制方程。

本次模拟选用的模型:

- (1) 基本方程——连续性方程、动量方程及能量方程;
- (2) 标准的 k-ε 模型——模拟湍流流动。

根据净烟道内烟气流动时湍流的情况, 采用标准 k-ε 湍流模型来模拟系统内烟气的湍流运动。在正交直角坐标系下, k-ε 湍流模型基本控制方程可以表示如下:

连续性方程:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (\text{式 2-1})$$

X 方向的动量方程:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho uu) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho uw) = -\frac{\partial p}{\partial x} + 2\frac{\partial}{\partial x}[\mu_t(\frac{\partial u}{\partial x})] + \frac{\partial}{\partial y}[\mu_t(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x})] + \frac{\partial}{\partial z}[\mu_t(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x})] + \rho g_x \quad (\text{式 2-2})$$

式中:

$$\mu_t \text{—湍流粘性系数 } \mu_t = c_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon}$$

P—流体压力;

ρ—气体密度。

Y 方向的动量方程:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vv) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho vw) = -\frac{\partial p}{\partial y} + 2\frac{\partial}{\partial y}[\mu_t(\frac{\partial v}{\partial y})] + \frac{\partial}{\partial x}[\mu_t(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x})] + \frac{\partial}{\partial z}[\mu_t(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y})] + \rho g_y \quad (\text{式 2-3})$$

Z 方向的动量方程:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho uw) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vw) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho ww) = -\frac{\partial p}{\partial z} + 2\frac{\partial}{\partial z}[\mu_t(\frac{\partial w}{\partial z})] + \frac{\partial}{\partial x}[\mu_t(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x})] + \frac{\partial}{\partial y}[\mu_t(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y})] + \rho g_z \quad (\text{式 2-4})$$

k 方程:

$$\rho(u\frac{\partial k}{\partial x} + v\frac{\partial k}{\partial y} + w\frac{\partial k}{\partial z}) = \frac{\partial}{\partial x}(\Gamma_k\frac{\partial k}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\Gamma_k\frac{\partial k}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\Gamma_k\frac{\partial k}{\partial z}) + G_k - \rho\varepsilon \quad (\text{式 2-5})$$

式中:

G<sub>k</sub>—湍流产生项,

$$G_k = \mu_t \{ 2[(\frac{\partial u}{\partial x})^2 + (\frac{\partial v}{\partial y})^2 + (\frac{\partial w}{\partial z})^2] + (\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x})^2 + (\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z})^2 + (\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y})^2 \}$$

ε 方程:

$$\rho(u\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + v\frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + w\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}) = \frac{\partial}{\partial x}(\Gamma_\varepsilon\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\Gamma_\varepsilon\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\Gamma_\varepsilon\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}) + c_1 G_k \frac{\varepsilon}{k} - \rho c_2 \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (\text{式 2-6})$$

以上微分方程, 可以写成以下的通用形式:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u \phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v \phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w \phi) = \frac{\partial}{\partial x}(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial z}) + S_\phi \quad (\text{式 2-7})$$

式中:

φ—因变量;

Γ<sub>φ</sub>—扩散系数;

S<sub>φ</sub>—源项。

式 2-1 至式 2-6 可以表示成统一的输运方程形式:

$$\text{div}(\rho V \vec{\phi}) = \text{div}(\Gamma_\phi \text{grad} \phi) + S_\phi \quad (\text{式 2-8})$$

式中各项从左至右依次为对流项、扩散项和源项。

#### 1.4.3 网格划分及边界条件:

网格是 CFD 模型的几何表达形式, 也是模拟和分析的载体。网格质量对 CFD 计算精度和计算效率有重要的影响。对于复杂的 CFD 问题, 网格生成极为耗时, 且极易出错, 生成网格所需的时间常常大于 CFD 计算的时间。无论对于结构化还是非结构化网格都是按以下过程生成网格:

(1) 建立几何模型, 在此过程中根据计算需要对几何模型进行适当的简化;

(2) 划分网格, 在所生成的几何模型上应用特定的网格类型、网格单元和网格密度对面或体进行划分;

(3) 指定边界区域, 为模型的每个区域指定名称和类型, 为后续给定模型的物理属性、边界条件和初始条件做好准备。

本研究采用四面体和六面体网格对三维模型进行分区域网格划分。与模型外形尺寸相比, 因气流

均布板开孔、臭氧射流喷嘴尺寸相对较小, 为了精确考察烟气流场情况, 将气流均布板和臭氧投加段区域的网格进行了加密, 经网格无关性检验, 确定模型网格计算单元总数量约 613 万 ( Measured maximum value 0.96 ), 通过了网格检验 ( mesh check ), 模型网格划分参见图 1 所示。

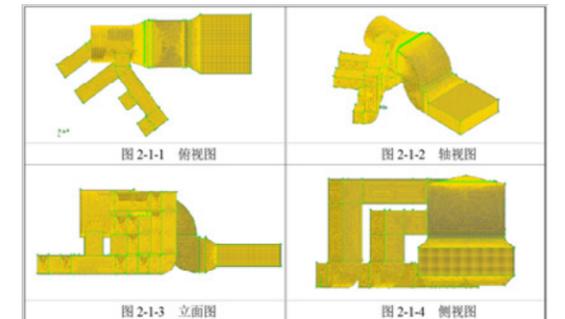


图 1 三维模型网格示意图

烟气入口边界条件为速度入口, 出口边界条件为压力出口, 出口压力取 1 个标准大气压。计算过程中, 为防止壁面非线性发散, 采用低松弛迭代的变松弛系数法, 模型壁面采用标准壁面函数, 具体参数设置见表 1-1。

表 1-1 模拟参数表

序号	项目	值
1	模型选择	
	粘性模型	Standard k-ε
	组分模型	Species Transport
	能量方程	Energy Equation
2	边界条件	
	入口边界	Velocity-inlet
	出口边界	Pressure-outlet
	壁面	Standard Wall Functions
3	烟气参数	
	烟气总量 (4 个换热器)	1,300,000 Nm <sup>3</sup> /h
	烟气温度	100~150℃, 取 130℃
	O <sub>2</sub> 浓度	148 mg/L
	O <sub>2</sub> 流量	2880 Nm <sup>3</sup> /h
	O <sub>2</sub> 温度	常温, 取 20℃
	O <sub>2</sub> 压力	0.098 MPa
	NO <sub>2</sub> 浓度	300 mg/Nm <sup>3</sup>

#### 1.4.4 模拟结果:

(1) 无导流装置方案数值模拟计算结果分析

在无导流装置方案 (BMCR 工况) 下, 即换热器出口汇集烟道方圆节未加装气流均布板的情形, 臭氧喷嘴上游 0.2m 处截面速度分布标准偏差为 5.08 m/s, 平均速度为 11.24 m/s, 偏差系数为

45.2%，参见图 2 所示。

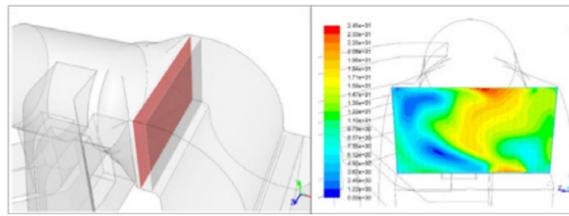


图 2 无导流装置臭氧喷嘴上游 0.2m 截面速度 CFD 云图 (m/s)

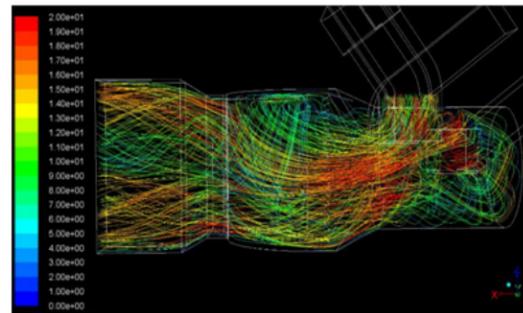


图 4 无导流装置烟道内部烟气运动轨迹图 - 俯视图 (m/s)

在无导流装置方案 (BMCR 工况) 下, 臭氧喷嘴下游 0.6m 处截面 O<sub>3</sub> 浓度分布标准偏差为  $5.35 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ , 平均浓度为  $6.28 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ , 偏差系数为 85.2%, 臭氧浓度分布严重不均匀, 对 NO<sub>x</sub> 脱除不利, 臭氧浓度分布云图参见图 3 所示。

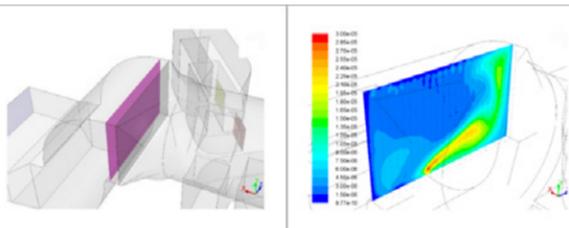


图 3 无导流装置臭氧喷嘴下游 0.6m 截面 O<sub>3</sub> 浓度 CFD 云图 (m/s)

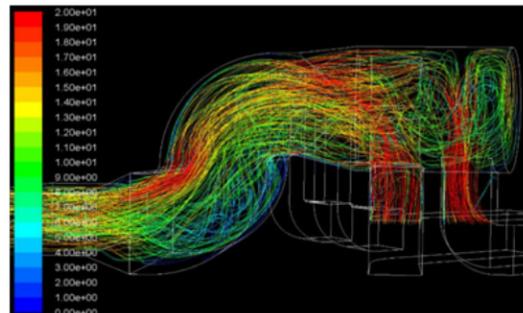


图 5 无导流装置烟道内部烟气运动轨迹图 - 侧视图 (m/s)

(2) 有导流装置方案数值模拟计算结果分析  
基于 CFD 数值模拟, 经反复论证比对不同方案, 确定“气流均布板 + 整流格栅”的导流装置布置方案为本文最终方案, 在臭氧布气管中心线上游 1200mm 处 (方圆节内) 设置气流均布板, 其背风面设置整流格栅兼具加强支撑作用, 参见图 6 所示。

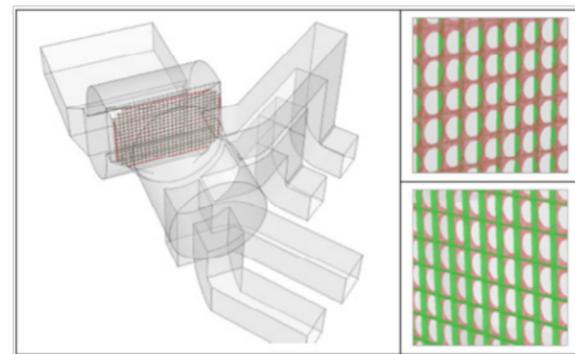


图 6 整流装置烟道布置示意图

在无导流装置方案 (BMCR 工况) 下, 烟道内部烟气运动轨迹图参见图 4 和 5 所示。俯视图中, 来自四个换热器出口的烟气在圆形烟道汇集以后, 受接口位置及空间相互影响, 烟气明显偏向于烟道外侧 (图 4 下部区域), 而在方圆节及其下游段内侧 (图 4 上部区域) 形成较大涡流; 侧视图中, 烟气大部分集中于烟道顶部 (图 5 上部区域)。烟气的局部集中及涡流区的存在, 不利于臭氧与原烟气的充分混合, 进而影响脱硝效率。

经 CFD 优化模拟计算 (BMCR 工况), 加装气流均布板及整流格栅后, 臭氧喷嘴上游 0.2m 处截面速度分布标准偏差为 2.61m/s, 平均速度为 9.99m/s, 偏差系数为 26.1%, 相较优化前的 45.2% 降低了 19 个百分点, 效果提升 43%, 速度云图参见图 7 所示。

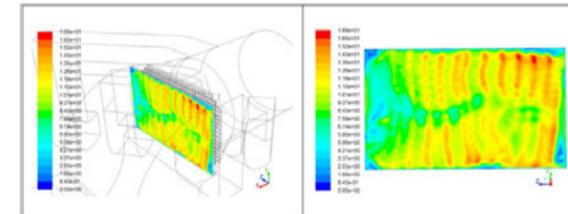


图 7 有导流装置臭氧喷嘴上游 0.2m 截面速度 CFD 云图 (m/s)

经 CFD 优化模拟计算 (BMCR 工况), 加装气流均布板及整流格栅后, 臭氧喷嘴下游 0.6m 处截面 O<sub>3</sub> 浓度分布标准偏差为  $1.59 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ , 平均浓度  $4.10 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ , 偏差系数为 38.8%, 相较优化前的 85.2% 降低了 46 个百分点, 效果提升 54%, 浓度云图参见图 8 所示。

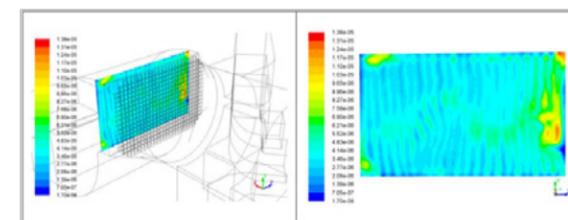


图 8 有导流装置臭氧喷嘴下游 0.6m 截面 O<sub>3</sub> 浓度 CFD 云图 (kmol/m<sup>3</sup>)

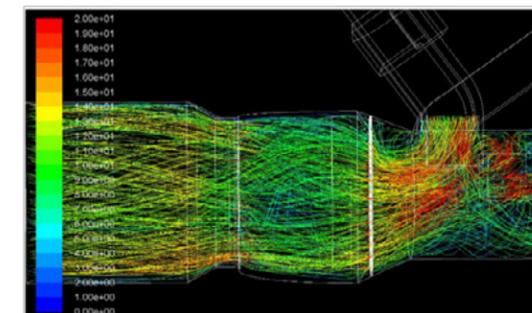


图 9 有导流装置烟道内部烟气运动轨迹图 - 俯视图 (m/s)

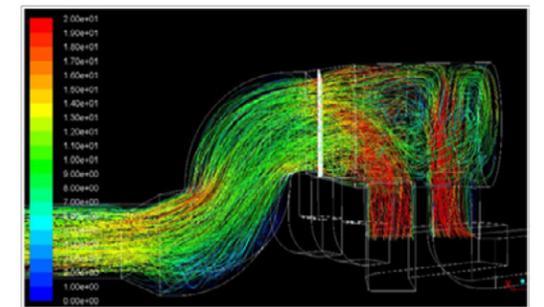
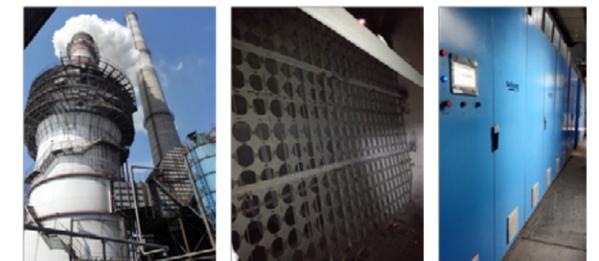


图 10 有导流装置烟道内部烟气运动轨迹图 - 侧视图 (m/s)

## 2、实际应用

根据烟气 CFD 模拟计算, 现场在烟道臭氧布气管中心线上游 1200mm 处设置“气流均布板 + 整流格栅”的导流装置。



日期	投入臭氧量 kg/h	臭氧浓度 mg/l	入口 NO <sub>x</sub> 浓度 mg/Nm <sup>3</sup>	出口 NO <sub>x</sub> 浓度 mg/Nm <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> 下降值
设计值	560	148	300	150	150
2018.04.10	115	146.1	262.5	230.3	32.2
2018.04.11	225	146.8	281.9	218.9	63.0
2018.04.13	330	146.1	202.3	106.6	95.7
2018.04.16	410	146.3	279.3	156.3	123.0
2018.04.18	520	146.2	280.7	119.5	161.2

## 3、结论

烟气 CFD 模拟计算正确有效, 臭氧低温脱硝效果完全达到最初的设计值。

## 钢铁企业烧结烟气臭氧脱硝案例分析

□ 林煜 福建龙净环保股份有限公司

**摘要：**烧结烟气是钢铁企业排放的主要污染物之一，由于近年来的国家节能减排政策，钢铁烧结烟气脱硝已迫在眉睫。本文结合实际工程案例，对钢铁烧结烟气成分进行分析，并且分析对比了几种主流脱硝技术。臭氧氧化脱硝效率高，占地面积小，运行维护简单，在烧结烟气脱硝具有一定优势，为钢铁企业烧结烟气治理提供的新的方向。

**关键词：**烧结烟气；脱硝；臭氧氧化

### 1 引言

近些年，大气污染问题备受关注国人和政府的关注。二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是主要的大气污染物，它会导致如光化学烟雾、酸雨和臭氧破坏等一系列的环境问题，对人民的生产生活造成了严重的危害<sup>[1]</sup>。燃煤发电行业和钢铁行业作为主要污染源，其中燃煤行业已有较为成熟稳定的脱硝工艺，而钢铁行业的烟气治理尚未引起足够的重视。

2017年环保部(现生态环境部)将污染排放标准限值修改为SO<sub>2</sub> 50 mg/m<sup>3</sup>、NO<sub>x</sub> 100 mg/m<sup>3</sup>。随着国家标准对烧结烟气污染物排放限值的不断修订和环保要求的不断提高，以往对烧结烟气的单一治理方式已经无法适应当今环保形势的要求，烧结烟气作为钢铁企业大气污染的主要来源，现在乃至今后都将是钢铁企业环保治理的重点。

### 2 钢铁企业烧结烟气成分及特征

与火电厂燃煤锅炉不同的是，钢铁行业生产工

序复杂，污染源数量多。在钢铁冶炼工序中，烧结过程所排放的烟气是体量最大、污染物种类较为集中且浓度较高的一种工业废气。烧结烟气中包含的主要大气污染物有SO<sub>2</sub>、NO、Hg等重金属以及二噁英等有机污染物。据统计，每生产1t烧结矿大约产生4000-6000ml的烟气，其携带粉尘量较大，一般含尘量为0.5-15g/m<sup>3</sup>，且含有SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>等酸性气态污染物。因此烧结烟气的治理与净化是冶金行业大气污染物节能减排的重点。

钢铁企业烧结烟气特征如下<sup>[2]</sup>：

(1) 烟气量大且分布不均匀。每生产一吨烧结矿大约产生4000-6000m<sup>3</sup>烟气，因透气性差异和辅料不均等原因，造成烟气系统阻力变化较大，最终导致烟气量变化大，变化幅度可高达40%以上。

(2) 随着生产工艺的变化，烧结烟气的温度变化范围一般在120-180℃，达不到电厂锅炉烟气脱硝SCR反应所需要的温度350℃。

(3) 烟气含湿量大，为了提高烧结混合料的透气性，混合料在烧结前必须加适量的水制成小

球，所以烧结烟气的含湿量较大，按体积比计算，水分含量一般在10%左右。含氧量一般为15%-18%。

(4) 污烧结烟气成分复杂。除二氧化硫外，含多种腐蚀性气体和重金属污染物。包括HCl、HF、NO<sub>x</sub>等腐蚀性气体，以及铅、汞、铬、锌等有毒重金属物。

### 3 主流脱硝技术的对比

烟气脱硝技术按照其作用原理的不同，可分为催化还原、吸收和吸附三类。按工作介质的不同大致可分为干法烟气脱硝技术和湿法烟气脱硝技术两类。其中干法包括选择性非催化还原法(SNCR)、选择性催化还原法(SCR)、固体吸附法、碳还原法、催化分解法、电子束照射法(EBA)、脉冲电晕等离子体法(PCPP)等；湿法有氧化法、吸附法、生物法等<sup>[3,4]</sup>。本文结合钢铁企业烧结烟气的特点分析几种应用较广泛的脱硝技术中。

#### (1) 选择性催化还原脱硝(SCR)

SCR即为选择性催化还原技术，近几年来发展较快，在西欧和日本得到了广泛的应用，目前氨催化还原法是应用得最多的技术。它没有副产物，不形成二次污染，装置结构简单，并且脱除效率高(可达90%以上)，运行可靠，便于维护等优点。选择性是指在催化剂的作用和在氧气存在条件下，NH<sub>3</sub>优先和NO<sub>x</sub>发生还原脱除反应，生成氮气和水，而不和烟气中的氧进行氧化反应。然而，由于我国烧结烟气温度较低，不能达到SCR的操作温度且投资运行成本高，故无法直接应用到烧结烟气脱硝。

#### (2) 选择性非催化还原脱硝(SNCR)

SNCR即选择性非催化还原技术，是一种不用催化剂，在850~1100℃的温度范围内，将含氨基的还原剂(如氨水，尿素溶液等)喷入炉内，将烟气中的NO<sub>x</sub>还原脱除，生成氮气和水

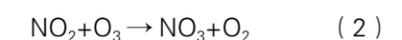
的脱硝技术。SNCR技术主要应用于火电厂烟气脱硝，该技术投资少、设备简单、无催化剂，但脱硝效率相对较低，通常在40%左右，且反应温度较高，主要应用于窑炉设施，因此不适用于烧结烟气的工况。

#### (3) 活性炭脱硝

活性炭脱硝技术可以分为吸附法、NH<sub>3</sub>选择性催化还原法和炽热炭还原法。吸附法是利用活性炭的微孔结构和官能团吸附NO<sub>x</sub>，并将反应活性较低的NO氧化为反应活性较高的NO<sub>2</sub>。关于活性炭吸附NO<sub>x</sub>的机理，研究人员之间还存在较大的分歧。NH<sub>3</sub>选择性催化还原法是利用活性炭吸附NO<sub>x</sub>，降低NO<sub>x</sub>与NH<sub>3</sub>的反应活化能，提高NH<sub>3</sub>的利用率。炽热炭还原法是在高温下利用炭与NO<sub>x</sub>反应生成CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>，优点是不需要催化剂，固体炭价格便宜，来源广，反应生成的热量可以回收利用。然而动力学研究表明，O<sub>2</sub>与炭的反应先于NO<sub>x</sub>与炭的反应，故烟气中O<sub>2</sub>的存在使炭的消耗量增大。但活性炭装置建设费用和运行费用十分高昂，是其他烧结烟气治理装置的3~5倍，活性炭消耗量大，喷射氨增加了粘附力，造成吸收塔内气流分布不均匀，再加上环保投入效益较低，难以普及。

#### (4) 臭氧氧化脱硝

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<sup>[5]</sup>。该脱硝技术在不同的NO<sub>x</sub>等污染物浓度和比例下，可以同时高效率脱除烟气中的NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>和颗粒物等污染物。同时还不影响其他污染物控制技术，是传统脱硝技术的一个高效补充或替代技术。其脱硝效率为60-90%，反应机理是：



臭氧氧化脱硝工艺简单，占地面积小，运行维

护简单，可同时实现 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 脱除。

综上所述，臭氧氧化脱硝技术应用于钢铁企业烧结烟气最为合适、合理，这种技术逐渐在国内钢铁行业进行应用。

#### 4 工程案例验证

南方某大型钢铁企业回转窑炉废气排放口的烟气为 750000 m<sup>3</sup>/h，烟温为 160℃，氮氧化物含量为 220 mg/m<sup>3</sup>。技术协议要求在烟气中投入 50 kg/h 臭氧后，烟气出口氮氧化物浓度 ≤ 170mg/m<sup>3</sup>。

##### 4.1 工艺描述及流程

烧结回转炉高温处理含锌物料，煅烧温度 800–1200℃，所产生的烟气受含锌物料中的杂质成分影响，主要含烟尘、二氧化硫、氮氧化物、氧等等。窑炉出口烟气温度 400℃左右，烟气经过静电除尘等措施后出口温度 160℃左右。臭氧脱硝最佳的工作范围 120℃左右，在 160℃左右臭氧会少量分解，如果在塔内加臭氧，烟气速度过快，在塔内无法保证氧化吸收效率，所以臭氧必须加到烟道中。利用臭氧发生器制备臭氧，通过布气装置把臭氧气体均布到烟气管道截面，在管道中设置烟气混合器，使臭氧与含 NO<sub>x</sub> 的烟气在烟气管道中充分混合并发生氧化反应，将烟气中的 NO<sub>x</sub> 氧化为容易吸收的 NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。再利用脱硫洗涤塔，对 NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 进行吸收反应，生成硝酸盐与亚硝酸盐，从而达到脱硝效果，最终尾气通过烟囱达标排放，工艺流程见图 1 所示。

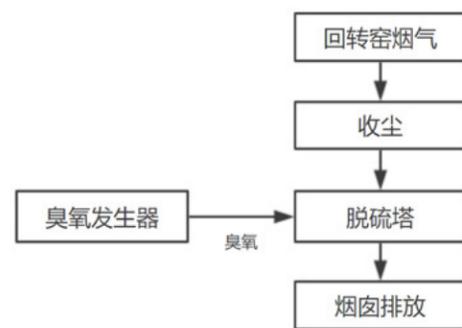


图 1 工艺流程图

##### 4.2 臭氧发生系统

在烧结机脱硫系统前增设一套完整的 50kg 臭氧脱硝设施，该项目工程的臭氧氧化脱硝系统主要由氧气源供应系统、臭氧发生系统以及投加系统等组成。

氧气源系统：氧气压力 0.1MPa，氧气纯度 99.5% 以上。

臭氧发生器系统：由臭氧发生器，控制系统、冷却水系统、检测仪器仪表等组成。氧气经露点检测后通过精密过滤器过滤、减压稳压后进入臭氧发生室。在臭氧发生室内，部分氧气通过中频高压放电变成臭氧，产品气体经温度、压力、流量监测调节后由臭氧出气口产出。臭氧发生室上设有臭氧取气口，通过在臭氧发生器配备的臭氧浓度检测仪在线监控臭氧发生器的出气臭氧浓度，通过控制系统计算出臭氧产量。臭氧发生器中的冷却水通过板式换热器与工厂提供的外循环冷却水进行热交换。采用内循环的方式保证进入臭氧发生器的冷却水质量。图 2 展示了臭氧发生器现场图片。

臭氧投加系统：采用多点均衡布气的专用布气器，保证臭氧气体与烟气充分混合，阻力小，不堵塞，可在现有烟道上进行改造。



图 2 臭氧脱硝系统改造现场图片

##### 4.3 测试结果及分析

脱硝改造工程的实施，可将 NO<sub>x</sub> 的排放降低 34% 以上，排放浓度远远优于技术协议要求排放限值低于 170mg/m<sup>3</sup> 要求；同时，可提升烟气处理系统脱硝效率由原来的 10% 升至 71.5% 以上，氮氧化物排放浓度将稳定达到《钢铁烧结、球团工业大气污

染物排放标准》(GB28662-2012) 中特别排放限值要求。

针对该钢铁公司实际情况，相比传统催化氧化脱硝工艺，本工程采用臭氧氧化脱硝具有如下优点：  
①温度要求低，适应性广，对烧结烟气尤其适用；②

臭氧脱硝设施安装对运行生产基本无影响；③不需要改造吸收塔，仅需在吸收塔烟道入口设置臭氧投加装置，改造难度小；④脱硝效率高，反应速率快；⑤副产物成分为硝酸盐及亚硝酸盐，可直接作为建材添加剂综合利用<sup>[6]</sup>。

表 1 实测结果

实测数据			
NO(干) mg/m <sup>3</sup>	NO(干) mg/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> (干) mg/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> (干) mg/m <sup>3</sup>
未使用臭氧脱硝	使用臭氧脱硝	未使用臭氧脱硝	使用臭氧脱硝
123.27	80.34	198.47	129.34
124.98	78.19	201.21	125.89
128.79	89.55	207.35	144.18

#### 5 结论

(1) 烧结烟气采取臭氧氧化脱硝工程，能够降低 NO<sub>x</sub> 污染物排放总量，节约排污费用，改善大气环境。

(2) 臭氧氧化应用于钢铁企业工程案例相对较少，该工程案例为烧结烟气脱硝处理指出了新方向。

(3) 烧结烟气成分复杂，处理方式种类多，应根据工程实际情况，合理选择适合的烟气处理技术。

#### 参考文献

- [1] 李健文. 政府主导下大气污染防治措施与建议 [J]. 能源与环境, 2019, (05):64–65.
- [2] 鲁健. 烧结烟气特点及处理技术的发展趋势 [J]. 内蒙古科技大学学报, 2012, (03):227–230.
- [3] 杨锋, 朱凌吕, 红云. 钢铁烧结烟气脱硝技术 [J]. 化工设计通讯, 2018, (11):218.
- [4] 杨万才. 钢铁厂烧结机烟气脱硝工艺路线分析 [J]. 山东化工, 2019, (12):214–216.
- [5] 侯长江, 田京雷, 王倩. 臭氧氧化脱硝技术在烧结烟气中的应用 [J]. 河北冶金, 2019, (03):67–70.
- [6] 张有礼. 烟气脱硝技术的研究现状与进展 [J]. 能源与节能, 2016, (09):113–114.

# GB/T 37894-2019 《水处理用臭氧发生器技术要求》 正式发布

2019-08-30, GB/T 37894-2019《水处理用臭氧发生器技术要求》正式发布, 该标准将于2020年7月1日开始实施。

## 1 范围

本标准规定了水处理用臭氧发生器的分类、型号标记和规格、结构设计和材料、一般规定、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于采用介质阻挡放电方式产生臭氧, 用于水和废水处理的臭氧发生器。

## 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。凡是注日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T150 (所有部分) 压力容器

GB/T191 包装储运图示标志

GB/T2828.1 计数抽样检验程序第1部分: 按接收质量限(AQL)检索的逐批检验抽样计划  
GB3095 环境空气质量标准

GB3836.1 爆炸性环境第1部分: 设备通用要求  
GB/T4208 外壳防护等级(IP代码) GB5083 生产设备安全卫生设计总则

GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T7251.1-2013 低压成套开关设备和控制设备第1部分: 总则 GB/T13306 标牌

GB/T13384 机电产品包装通用技术条件  
GB14050 系统接地的型式及安全技术要求

GB/T17248.3 声学机器和设备发射的噪声采用近似环境修正测定工作位置和其他指定位置发射声压级

GB19517 国家电气设备安全技术规范

HG20202 脱脂工程施工及验收规范

HJ590 环境空气臭氧的测定紫外光度法

### 术语和定义、符号、缩略语

下列术语和定义、符号、缩略语适用于本文件。

### 3.1 术语和定义

#### 3.1.1

介质阻挡放电 dielectric barrier discharge

在被介电体阻隔的电极和放电空间施加升高的交流电压, 产生的气体放电现象。

#### 3.1.2 臭氧发生单元 ozone generation unit

产生臭氧的基本部件, 由介电体与被其阻隔的电极和放电空间组成。

#### 3.1.3

臭氧发生室 ozone generation chamber

由单组或多组臭氧发生单元组成的装置。

#### 3.1.4 臭氧发生器 ozone generator

氧气或空气通过介质阻挡放电方式产生臭氧的装置。

#### 3.1.5 臭氧系统 ozone system

臭氧发生器、气源装置、接触反应装置、尾气处理装置、监测控制仪表等设备组合的部分或全部。

#### 3.1.6 标准状态

normal temperature and pressure

在温度T=273.15K(9C), 压力p101.325kPa(标准大气压)时的气体状态。

注: 除非特别指明, 本标准中提到的气体体积、气体流量以及臭氧浓度均为标准状态下的值。

#### 3.1.7 臭氧浓度 ozone concentration

臭氧发生器出气流的臭氧含量。

注: 本标准采用标准状态下的质量浓度。

#### 3.1.8 臭氧化气 pzone-containing gas

臭氧发生器产生的含臭氧的气体

#### 3.1.9

臭氧产量(率) ozone production rate

臭氧发生器单位时间产生的臭氧量。

#### 3.1.10 臭氧电耗

specific power consumption of orone

产生1kg臭氧消耗的电能。

### 3.2 符号

C——臭氧浓度。

D——臭氧产量(率)。

P——臭氧电耗。

### 3.3 缩略语

DBD——介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge)。

NTP——标准状态(Normal Temperature and Pressure)。

PSA——变压吸附(Pressure Swing Adsorption)。

VPSA——真空变压吸附(Vacuum Pressure

Swing Adsorption)。

## 4 分类、型号标记和规格

### 4.1 分类

4.1.1 按臭氧发生单元的结构形式, 分为管式和板式。

4.1.2 按介质阻挡放电的频率, 分为工频(50Hz, 60Hz)、中频(100Hz~1000Hz)和高频(>1000Hz)。

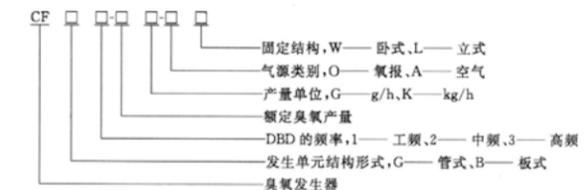
4.1.3 按供气气源类别, 分为空气源型和氧气源型。

4.1.4 按冷却方式, 分为水冷却式和空气冷却式。

4.1.5 按臭氧发生单元的固定结构, 分为立式和卧式。

### 4.2 型号标记

臭氧发生器的型号标记应符合下列格式:



注: 在不强调臭氧发生器的供气气源类别和臭氧发生单元的固定结构时, 型号标记中的此部分内容可省略。

示例: CFG2-20K-OW, 表示每小时额定臭氧产量20kg/h的管式中频氧气源卧式臭氧发生器。

### 4.3 规格

臭氧发生器额定臭氧产量规格应符合表1的规定。

表1 臭氧发生器额定臭氧产量规格表

臭氧发生器产量单位	额定臭氧产量												
g/h	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
	120	150	200	250	300	400	500	600	700	800			
kg/h	1	1.2	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	10	
	12	15	18	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
	110	120	130	140	150	.....							

注: 生产、订购者优先选用额定臭氧产量表中的系列产品。

## 5 结构设计和材料

### 5.1 结构设计

5.1.1 臭氧发生器应由臭氧发生室、电源装置、冷却装置、仪表、控制装置等组成, 并应符合 GB5083

的规定。

5.1.2 臭氧发生器结构应符合不同应用条件的臭氧系统设备连接要求。

5.1.3 臭氧发生室的结构应便于维护。

5.1.4 臭氧发生室应符合强度、刚度及气密性要求。属于压力容器的臭氧发生室,设计、制造、检验应符合 GB/T150(所有部分)的规定,并提供压力容器质量证明文件。

5.1.5 臭氧发生器电源装置的设计应符合 GB19517 的规定。

5.1.6 臭氧发生器电源装置处应根据臭氧产量需要对负载功率进行调节。

5.1.7 臭氧发生器应在合理位置设置有关的阀门及流量、压力、温度等仪表,实现臭氧化气流量的调节及检测、冷却条件的检测及保护报警。

5.1.8 臭氧发生器的控制装置应满足现场操作及远程联网需要。

## 5.2 材料

5.2.1 臭氧发生单元介电体应采用绝缘强度高、耐臭氧氧化的玻璃、搪瓷、陶瓷等材料,或其他已经证明同样适用的材料。

5.2.2 裸露于放电环境中的臭氧发生单元电极应采用 022Cr17Ni12Mo2(S31603)等耐晶间腐蚀的奥氏体不锈钢、钛等耐臭氧氧化材料,或其他已经证明同样适用的材料。

5.2.3 臭氧发生室、管道、控制阀门、测量仪表等所有接触臭氧的零部件应采用耐臭氧氧化的材料。

5.2.4 臭氧发生室壳体应采用 022Cr17Ni12Mo2(S31603)、06Cr19Ni10(S30408)等奥氏体不锈钢材料。

5.2.5 臭氧发生器上连接用的密封圈、垫片等接触臭氧的部件应使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、全氟橡胶等耐臭氧氧化材料,或者其他已经证明同样适用的材料。

## 6 一般规定

### 6.1 工作条件

6.1.1 臭氧发生器额定技术指标检测工作条件应符合下列要求:

a) 环境温度 20℃±2℃,相对湿度不高于 60%;

b) 冷却水进水温度 22℃±2℃;

c) 氧气源型产生 1kg/h 臭氧的冷却水流量不大于 2m<sup>3</sup>/h,空气源型产生 1kg/h 臭氧的冷却水流量不大于 4m<sup>3</sup>/h;

d) 工作电源应符合 AC380V/220V,三相五线制/单相三线制,50Hz±0.5Hz;

e) 海拔不高于 1000m。

6.1.2 臭氧发生器正常工作条件应符合下列要求:

a) 环境温度不高于 45℃,相对湿度不高于 85%;

b) 冷却水进水温度不大于 35℃;

c) 氧气源型产生 1kg/h 臭氧的冷却水流量不小于 1.5m<sup>3</sup>/h,空气源型产生 1kg/h 臭氧的冷却水量不小于 3m<sup>3</sup>/h;

d) 对其他电源制式应能通过设计调整实现匹配。

### 6.2 供气气源

臭氧发生器对各类气源要求不应低于表 2 的规定。

表 2 供气气源要求

气源种类	供气压力/MPa	常压露点/℃	氧气浓度(体积分数)	杂质颗粒度/μm	
空气	≥0.2	≤-55	≥21%	≤0.1	
空气 PSA/ VPSA 制氧	<1 m <sup>3</sup> /h ≥1 m <sup>3</sup> /h	≥0.1 ≥0.2	≤-50 ≤-60	≥90% ≥90%	≤0.1 ≤0.1
液氧	≥0.25	≤-70	≥99.5%	≤0.1	

### 6.3 冷却水

直接冷却臭氧发生器的冷却水应符合下列条件:

a) pH 值不小于 6.5 且不大于 8.5;

b) 氯化物含量不高于 250mg/L;

c) 总硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计)不高于 450mg/L;

d) 浑浊度(散射浑浊度单位)不高于 1NTU。

### 6.4 可靠性

可靠性应符合下列要求:

a) 臭氧发生器主体器件寿命应大于 15 年;

b) 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%。

## 7 要求

### 7.1 额定技术指标

7.1.1 臭氧发生器的额定技术指标按标准状态(NTP)计算,应符合表 3 的规定。

表 3 额定技术指标

气源种类	臭氧产量	臭氧浓度/(g/m <sup>3</sup> )	臭氧电耗/(kW·h/kg)
空气源	按 4.3 选定	25	≤17
氧气源	按 4.3 选定	150	≤10
	按 4.3 选定	180	≤12

1 kg/h(按氧气源计)以上的臭氧发生器的额定功率因数(cosφ)不应小于 0.92。

7.1.2 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。

### 7.2 外观

臭氧发生室的外观不应有机械损伤,表面应光滑平整。

### 7.3 压力动作部件

臭氧发生室的安全阀等压力动作部件在臭氧发生器工作压力超过最高允许工作压力时,动作应及时可靠,保证安全,与压力有关的仪器、部件应提供合格证书。

### 7.4 气密性

臭氧发生室应在设计文件规定的压力参数下保证气密性要求,属于压力容器的臭氧发生室还应符合 GB/T150(所有部分)的规定。

### 7.5 稳定性

臭氧发生器运行 4h 后,在设定的额定功率及进气流量的工况下,2h 内臭氧浓度与臭氧电耗的变动值不应超过 5%。

### 7.6 臭氧泄漏

臭氧发生器在最高允许工作压力与额定功率时的臭氧泄漏量应符合 GB3095 的规定。

### 7.7 脱脂处理

臭氧发生器应针对供气气源类型需要,对臭氧发生室、管道、阀门、仪表等所有接触氧气及臭氧的零部件进行脱脂处理。

### 7.8 调节性能

臭氧产量应能在 25%~100% 范围进行调节和控制。

### 7.9 电气

7.9.1 臭氧发生器应采用防止电击危险的绝缘保护措施。

7.9.2 臭氧发生器壳体、臭氧发生室、电源装置、防护网、仪表的壳体、控制装置等均应可靠接地,接地应符合 GB14050 的规定。

7.9.3 臭氧发生器的电路应通过介电强度试验和绝缘电阻验证确认其绝缘保护可靠有效。

7.9.4 电源装置内任何带电部件只有在通过联锁开关断开电源后才能被触及。

7.9.5 电源装置应设置紧急断电开关。

7.9.6 电源装置至臭氧发生室的高压电缆应具备相应等级的绝缘,并应采用可靠的屏蔽措施;高压接头应设置可靠的防护罩。

7.9.7 电源装置防护等级应符合 GB/T4208 的规定,不应低于 IP44。

7.9.8 臭氧发生器上有防爆要求部分的电气、仪表等应符合 GB3836.1 的规定。

### 7.10 噪声

臭氧发生器工作时的噪声值不应高于 85dB(A)。

## 8 试验方法

### 8.1 额定技术指标

#### 8.1.1 概述

臭氧发生器的额定技术指标检测应在 6.1.1 的条件下进行。臭氧发生器应在额定功率及进气流量的工况下运行，分别检测臭氧浓度、臭氧化气流量、臭氧产量、臭氧电耗等性能参数，并记录、形成臭氧发生器性能参数检测报告。臭氧发生器性能参数检测报告见附录 A。

8.1.2 臭氧浓度测定

臭氧浓度应采用碘量法（化学法）或紫外吸收法（仪器法）测定，碘量法（化学法）作为仲裁方法。臭氧浓度测定方法应按附录 B 的规定进行。

8.1.3 臭氧化气流量测定

臭氧化气流量测定应符合下列规定：

a) 臭氧发生器使用的气体流量计、压力表的准确度不应低于 1.5 级，温度计的准确度不应大于 0.2℃。测得的气体流量值参考附录 C 的规定进行温度压力修正计算，得到标准状态的流量值。

b) 流量计安装在臭氧发生室进气端的，应将气体流量值换算为出气端臭氧化气流量。修正公式及参数参见附录 C。

8.1.4 臭氧产量确定

臭氧发生器的臭氧浓度及臭氧化气流量同时测定，臭氧浓度数值与臭氧化气流量（标准状态）数值的乘积为臭氧产量数值，按式（1）计算：

D=CQ.....（1）

式中：

D —— 臭氧产量，单位为克每小时（g/h），达到或超过 1000g/h 的臭氧发生器的臭氧产量换算成 kg/h 表示；

C —— 臭氧浓度，单位为克每立方米或毫克每升（g/m³ 或 mg/L）；

Q —— 臭氧化气流量，单位为立方米每小时（m³/h）。

8.1.5 臭氧电耗测定

8.1.5.1 概述

臭氧电耗仅涉及臭氧发生器自身从供电电网获取的电能，不包括气源制备、冷却装置及其他间接用电量。

8.1.5.2 测定方法

臭氧发生器的臭氧产量及其取自供电电网的有功功率同时测定，计算此电功率与臭氧产量的比值为臭氧电耗，按式（2）计算：

P = W/P .....（2）

式中：

P —— 臭氧电耗，单位为千瓦时每千克（kW·h/kg）；

W —— 有功功率，单位为千瓦（kW）；

D —— 臭氧产量，单位为千克每小时（kg/h）。

8.1.5.3 测定要求

测定应符合下列要求：

a) 臭氧产量按 8.1.4 的规定确定；

b) 有功功率可用模拟式（指针）功率表、数字式功率表或多功能电量表的有功功率挡测得，其准确度不应低于 0.5 级；

c) 臭氧产量稳定时，用电能表（电度表）测臭氧发生器在一段时间内消耗的有功电能量，此电能量与所用时间的比值为有功功率值，并应同时测量功率因数；

d) 各性能参数检测时应做记录，具体参见附录 D。

8.2 外观检验

外观检验主要采取目测法进行，并辅以必要测量器具。

8.3 压力动作部件检测

对臭氧发生室按超出设计文件规定的最高允许工作压力进行操作，安全阀等压力动作部件应及时可靠动作，并应符合 GB/T150（所有部分）的规定，压力动作部件的合格证书齐全并在有效期内。

8.4 气密性

按照设计文件规定的压力参数及 GB/T150（所有部分）规定的方法，对臭氧发生率进行耐压试验、气密性试验。

8.5 稳定性

臭氧发生器运行 4 h 后，在设定的额定功率及进气流量的工况下，2h 内至少测定 5 次（时间平均分布）臭氧浓度和电耗，测定值中最大值与最小值的差除以平均值即为变功值。

8.6 臭氧泄漏

按 HJ 590 测定。在发生室出口端 1.5m 范围、1.0m 高度检测臭氧泄漏量，臭氧浓度应符合 GB3095 的要求。

8.7 脱脂处理

按 HG 20202 的规定对氧气源型臭氧发生器进行脱脂操作和检验。

8.8 调节性能

改变臭氧发生器进气流量和负载功率，按照 8.1.4 的方法测定臭氧产量，测试臭氧产量的调节范围。

8.9 电气

按 GB14050 进行接地电阻检验，按 GB/T 7251.1-2013 中 8.2.2 进行低压电路的介电强度试验，按 GB/T 7251.1-2013 中 8.3.4 进行绝缘电阻验证，按 GB/T 4208 进行防护等级验证，对有防爆要求部分的电气仪表按 GB3836.1 进行防爆要求验证。

8.10 噪声

按 GB/T 17248.3 规定的方法进行检测。噪声测点位置确定：水平方向应距设备主表面 1 m；垂直方向应距地坪 1.0 m~1.5 m。

9 检验规则

9.1 出厂检验

9.1.1 臭氧发生暑出厂前应逐台进行下列检验项目：

- a) 外观；
- b) 压力动作部件及装配质量；
- c) 属于压力容器的部件应提供质量证明文件；
- d) 仪表，调节、控制器件及应附带资质合格证书；
- e) 气密性能；
- f) 电气安全防护。

9.1.2 每一批次的臭氧发生器，出厂前应按 GB/T 2828.1 的正常检验一次抽样方案，抽样进行下列检验项目：

- a) 技术指标（包括臭氧浓度、产量、电耗等）；
- b) 调节性能；
- c) 噪声控制。

9.1.3 出厂检验应按下列判定规则：

- a) 对检验项目全部合格的，判定为合格产品；
- b) 对检验项目中任一项经检验不合格，则按 GB/T2828.1 的正常检验二次抽样方案抽检，仍有不合格者本批次全部判定为不合格产品。

9.1.4 臭氧发生器检验合格并签发产品合格证后方可出厂。

9.2 型式检验

9.2.1 检验条件

当有下列情况之一时应进行型式检验：

- a) 新产品及新规格产品定型或老产品转厂生产时；
- b) 产品结构、工艺及主要材料有较大改变，可能影响产品性能时；
- c) 连续停产 1 年以上恢复生产时；
- d) 产品正常生产，每 3 年进行一次型式检验。

9.2.2 检验项目

检验项目为第 7 章规定的项目。

出厂检验和型式检验的具体检验项目按表 4 的规定。

表 4 出厂检验和型式检验的具体检验项目

检验项目	出厂检验		型式检验
	逐台检验	抽样检验	
额定技术指标	臭氧产量	✓	✓
	臭氧浓度	✓	✓
	臭氧电耗	✓	✓
外观	✓		✓
压力动作部件	✓		✓
仪表、调节、控制器件	✓		✓
气密性	✓		✓
稳定性			✓
臭氧浓度			✓
脱脂处理			✓
调节性能		✓	✓
电气	绝缘		✓
	接地		✓
	介电强度		✓
	防护	✓	✓
噪声控制		✓	✓

注：“✓”为必检项目。

9.2.3 抽样方法

按 GB/T 2828.1 的加严检验一次抽样方案。

9.2.4 判定规则

型式检验应按下列判定规则：

- a) 对检验项目全部合格的，判定为合格产品；
- b) 对检验项目中任一项经检验不合格，则按

GB/T2828.1 的加严检验二次抽样方案抽检，仍有不合格者判定为不合格产品。

10 标志、包装、运输和贮存

10.1 标志

臭氧发生器应在醒目位置安装标牌，标牌应符合 GB/T13306 的规定。标牌包括下列内容：

- a) 生产企业；
- b) 产品名称、规格、编号；
- c) 生产口期；
- d) 气源种类、流量与露点温度要求；
- e) 允许最高工作压力和最低工作压力(表压)：MPa；
- f) 额定指标：臭氧产量：g/h(kg/h)，臭氧浓度：g/m<sup>3</sup>或 mg/L，臭氧电耗：kW·h/kg；
- g) 供电要求：相数，频率：Hz，电压：V，电流：A；
- h) 结构质量及工作质量：kg。

10.2 包装

10.2.1 经过出厂检验并合格的臭氧发生器可包装。

10.2.2 包装应符合 GB/T 13384 的规定。

10.2.3 包装箱上应对在运输及保管过程中需要注意的事项进行标志，标志应符合 GR/T191 的规定。

10.2.4 包装应根据货物的长度、重量和重心情况合理设计起吊位置，并标明起吊点。不适合起吊时，应在包装物底部留有铲孔。

10.2.5 集成的重要器件、仪器仪表等应采取防护措施。

10.2.6 臭氧发生器的附件、备件应另行包装。

10.2.7 包装应保证设备、材料在全程运输过程中装卸、堆码、储存方便安全。

10.2.8 随机文件应包括下列内容：

- a) 装箱单；
- b) 使用说明书；
- c) 特殊要求，如压力检测文件；
- d) 性能参数检测报告书；
- e) 备件、附件清单。

10.3 运输

10.3.1 臭氧发生器应按包装上的相应标记符号装运，并垂直搬移、避免倾斜或翻倒。

10.3.2 臭氧发生器在装运过程中不应遭受强烈震动、碰撞。

10.4 储存

10.4.1 臭氧发生器应贮存在清洁的仓库内，并避免日晒雨淋。

10.4.2 臭氧发生器上外漏的仪器、仪表、阀门、操作面板等重要器件或位置，应增加防护防止意外碰撞。

10.4.3 已拆除包装的臭氧发生器长时间贮存，应增加防尘措施。

附录 A

(规范性附录)

臭氧发生器性能参数检测报告书

A.1 臭氧发生器性能参数检测报告书内容

臭氧发生器性能参数检测报告书内容见表 A.1。

表 A.1 臭氧发生器性能参数检测报告书

日期：	地点：	臭氧发生器编号：
环境温度：℃	大气压力：kPa	相对湿度：%
臭氧浓度测定方法：	仪器：	仪器编号：
设备是否配用标准仪，是否：	标准仪类型：	仪器编号：
供电条件：相 V± V， Hz± Hz	常压露点：℃	温度测定仪器：℃
气源：氧含量：%	冷却水流量：m <sup>3</sup> /h	温度：℃
设备配用流量计类型：	流量计规格型号：	
时间	臭氧产量 kg/h (g/h)	臭氧浓度 g/m <sup>3</sup>
	臭氧电耗 kW·h/kg	标准气量 m <sup>3</sup> /h
	输入功率 kW	功率因数 cosφ
	进水温度 ℃	出水温度 ℃
	发生室工作气压 MPa	
结论		
检测人员		
备注		

臭氧发生器性能参数检测报告书可根据需要增加内容。

A.2 臭氧发生器性能参数检测报告书格式

臭氧发生器性能检测报告书可根据需要调整格式。

附录 B

(规范性附录)

臭氧浓度测定

B.1 概述

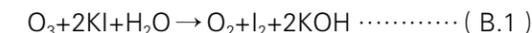
本附录规定了臭氧化气的臭氧浓度检测的两种方法：碘量法(化学法)和紫外吸收法(仪器法)，规定了碘量法校准紫外吸收式臭氧检测仪，并提供了臭氧浓度单位换算的方法。

B.2 碘量法

B.2.1 原理

臭氧(O<sub>3</sub>)是一种强氧化剂，与碘化钾(KI)水溶液反应产生游离碘(I<sub>2</sub>)。在取样结束并对溶

液酸化后，用已知浓度的硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)滴定液对游离碘进行滴定(以淀粉溶液为指示剂)。根据硫代硫酸钠滴定液浓度和消耗量计算出臭氧量。其反应式为式(B.1)和式(B.2)：



B.2.2 试剂

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

B.2.2.1 碘化钾(KI)溶液

碘化钾储存试剂(20%)：称取 200g KI，溶于新煮沸放冷的纯水中，并稀释至 1 L。保存在棕色瓶中，冷藏。

B.2.2.2 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)溶液(1+5)

量取 1 体积的浓硫酸溶于 5 倍体积的纯水中。

B.2.2.3 硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)存储溶液(约 1 mo/L)

称取 250g 硫代硫酸钠颗粒(N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)，溶于新煮沸冷却的纯水中，并稀释至 1L。存储于棕色瓶，冷藏。

B.2.2.4 制备淀粉指示剂

按照以下两种方法之一制备淀粉指示剂：

a) 氯化锌淀粉指示剂

向 4g 可溶淀粉中加入少许纯水，并搅拌至糊状。将该糊状物添加到含 20g 氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)的 100 mL 纯水中。将所得溶液煮沸，直至体积减少至 100 mL。最后，将溶液稀释至 1 L，并加入 2g 氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)。本指示剂在避光处室温可稳定保存一个月。

b) 淀粉指示剂

向 5g 可溶淀粉中加入少许纯水，并搅拌至糊状。将糊状物倒入 1 L 煮沸纯水中，搅拌，并隔夜沉淀。取用上清液，冷藏。

B.2.2.5 硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)滴定液

测定空气源臭氧浓度时，硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 滴定液浓度为 0.1mol/L; 测定氧气源臭氧浓度时，硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 滴定液浓度为 0.3 mol/L:

a) 配制 0.1 mol/L 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 滴定液: 量取 100 mL 浓度为 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存储液于 900 mL 新煮沸冷却的纯水中。

b) 配制 0.3 mol/L 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 滴定液: 量取 300 mL 浓度为 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存储液于 700mL 新煮沸冷却的纯水中。

### B.2.2.6 重铬酸钾 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 溶液 (0.01667 mol/L)

使用分析天平准确称取经 105℃ ~110℃ 烘干 2 h, 并在硅胶干燥器中冷却 30 min 以上的重铬酸钾 (优级纯) 4.904 g, 定容于 1000 mL 容量瓶中摇匀。用试剂瓶保存。

#### B.2.2.7 碘酸钾 (KIO<sub>3</sub>) 固体

称取 0.071 g KIO<sub>3</sub>。

#### B.2.2.8 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH)

量取 10 mL CH<sub>3</sub>COOH。

#### B.2.2.9 纯水

纯水应符合 GB/T6682 三级水的规定, 电导率不高于 0.50mS/m。

### B.2.3 试验仪器、设备及要求

B.2.3.1 分析天平, 精度为 0.1 mg。

B.2.3.2 四个标准洗气瓶, 容积 500 ml, 不应采用烧结的布气器。

B.2.3.3 滴定管 50 mL, 用精密滴定管。

B.2.3.4 防腐型湿式气体流量计, 容量 5 L, 体积精度应在 ±1% 以内, 并配备压力表和温度计, 测量误差应在 ±0.2 °C 内的。

B.2.3.5 量筒 20 mL、500 mL 各一只。

B.2.3.6 刻度吸管 (吸量管) 10 mL。

B.2.3.7 容量瓶 1 000 mL。

B.2.3.8 锥形瓶 250 mL、2L 各一只。

B.2.3.9 硅橡胶或聚氯乙烯软管, 用于输送含臭氧的气体。

### B.2.4 硫代硫酸钠滴定液标定

标定可以在臭氧浓度测试前完成, 且测试期间每天都应标定。两组平行样品的标定结果相差不超过 2%, 取平均值。使用以下两种方法之一标定 B.2.2.5 中的硫化硫酸钠滴定液:

a) 在 250 mL 的锥形瓶中加入 150 mL 纯水, 5 mL 硫酸溶液 (1+5), 20.00 mL 浓度为 0.01667 mol/L 的重铬酸钾溶液和 2.0 g KI。密封, 并使混合物在黑暗中稳定 6 min。添加 1.0 mL 淀粉指示剂溶液, 然后开始小心滴定, 直至蓝色刚好消失, 并持续 30s 不变回蓝色。硫代硫酸钠滴定液的浓度计算式为式 (B.3)。

$$B = \frac{6NV_2}{V_1} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

B —— 硫代硫酸钠滴定液浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

N —— 重铬酸钾标准溶液浓度, 0.01667 mol/L;

V<sub>1</sub> —— 硫代硫酸钠滴定液消耗量, 单位为毫升 (mL);

V<sub>2</sub> —— 取用重铬酸钾标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

b) 在 250 mL 锥形瓶中加入 50 mL 纯水, 持续搅拌, 加入 0.071 g 碘酸钾 (KIO<sub>3</sub>) 和 1.5 g 碘化钾 (KI), 然后补充 50mL 纯水。混合后, 加入 10mL 乙酸。对于生成的碘, 使用配制浓度的硫代硫酸钠滴定液滴定至黄色几乎消失。加入 1.0mL 淀粉指示剂, 继续小心滴定至蓝色刚好消失, 并持续 30s 不变回蓝色。硫代硫酸钠滴定液的浓度式计算为式 (B.4)。

$$B = \frac{m}{V \times 214.00/6\ 000} = \frac{m}{V \times 0.035\ 67} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

B —— 硫代硫酸钠滴定液浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

m —— 碘酸钾的质量, 单位为克 (g);

V —— 硫代硫酸钠滴定液的消耗量, 单位为毫升 (mL)。

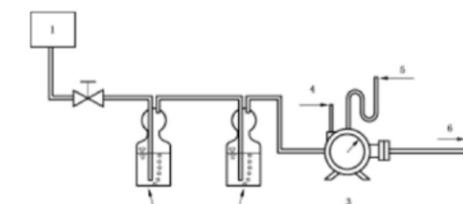
注: 以上标定过程中的试剂用量 (包括重铬酸钾溶液、碘酸钾固体和碘化钾固体) 是基于硫代硫酸钠滴定液浓度约为 0.1mol/L 时推荐的用量, 实际的试剂用量可根据配制的硫代硫酸钠滴定液的浓度进行调整 (如硫代硫酸钠浓度约为 0.3mol/L 时, 试剂用量可增加至 3 倍)。

### B.2.5 试验程序及方法

#### B.2.5.1 准备工作

准备工作包括下列内容:

- a) 调整湿式流量计水平;
- b) 连接臭氧气体测试试验设备参见图 B.1;



说明:

- 1 —— 接臭氧发生器;
- 2 —— 洗气瓶, 装 2%KI 溶液;
- 3 —— 湿式流量计; 4 —— 温度;
- 5 —— 压力; 6 —— 排空。

图 B.1 臭氧发生器出气臭氧浓度测试装置

c) 使用两个洗气瓶, 在每个洗气瓶中加入 40 mL 20% 的 KI 溶液和 360 mL 纯水;

d) 在 50mL 玻璃滴定管中注入经标定的硫代硫酸钠滴定液。此步骤应在臭氧通入洗气瓶前进行, 滴定管内剩余的滴定液不应隔天使用。

#### B.2.5.2 采样

B.2.5.2.1 将臭氧化气的管道插入到空白洗气瓶中, 使用新鲜的臭氧冲洗管道。然后, 将臭氧清洗后的管道与测定洗气瓶连接, 并立即使用湿式流量计开始记录体积。

B.2.5.2.2 以 1 L/ min 的速度向洗气瓶中鼓入 1L~3L 臭氧气体, 并在数据表上记录湿式流量计的读数差值作为未校正的气体体积。推荐的气体体积

取决于臭氧浓度、滴定液体积和硫代硫酸钠浓度。当进气流量较大及滴定液体积较多时, 测试的精度较高。

B.2.5.2.3 鼓气结束后, 快速向每个洗气瓶中添加 5 mL 硫酸溶液 (1+5), 以使溶液的 pH 值降低至 2 以下, 摇匀, 静置 5 min。

### B.2.5.3 滴定

B.2.5.3.1 将每个洗气瓶中的溶液转移至一个 2 L 的锥形瓶。用纯水充分冲洗洗气瓶 3 次, 将冲洗后的纯水回收至锥形瓶中。在转移溶液的过程中, 应尽可能减少液体溅出及掺入气体。

B.2.5.3.2 记录滴定管内硫代硫酸钠滴定液的初始体积, 使用硫代硫酸钠滴定至溶液变为浅黄色, 向锥形瓶中加入约 5mL 淀粉试剂, 溶液将会出现浅蓝色。一滴一滴地进行, 直至蓝色刚刚消失, 且溶液清澈, 并持续 30s 不变回蓝色。

B.2.5.3.3 记录滴定管的最终读数, 并计算得到使用的滴定液体积。记录使用的滴定液体积和滴定液的实际浓度。

### B.2.6 臭氧浓度计算

B.2.6.1 温度压力修正后的气体体积计算式为式 (B.5)。

$$V_{NTP} = V_a \times \frac{p_a - p_v + p_m}{p_{NTP}} \times \frac{T_{NTP}}{T_a} \dots\dots\dots (B.5)$$

式中:

V<sub>NTP</sub> —— 标准温度压力条件下的气体体积, 单位为升 (L);

V<sub>a</sub> —— 未校正的气体体积, 由湿式流量计测得, 单位为升 (L);

p<sub>NTP</sub> —— 标准气压 (101.325kPa);

T<sub>NTP</sub> —— 标准温度 (273.15K=0°C);

p<sub>a</sub> —— 大气压力, 单位为千帕 (kPa);

p<sub>v</sub> —— 饱和水蒸气压, 单位为千帕 (kPa), 跟湿式流量计的温度有关, 参见表 B.1;

p<sub>m</sub> —— 湿式流量计压力表读数, 单位为千帕

( kPa ) ;

$T_a$  —— 湿式流量计的温度,单位为开尔文( K ), 等于 273.15K 加上湿式流量计的温度计以℃为单位的温度值。

B.2.6.2 被 KI 吸收的臭氧质量的计算式为式 ( B.6 ) 。

$$m = 24 \times V_t B \dots\dots\dots ( B.6 )$$

式中:  $m$  —— 被 KI 吸收的臭氧质量, 单位为毫克 ( mg ) ;  $V_t$  —— 消耗的硫代硫酸钠体积, 单位为毫升 ( mL ) ;  $B$  —— 硫代硫酸钠滴定液的浓度, 单位为摩尔每升 ( mol/L ) 。

B.2.6.3 臭氧浓度的计算式为式 ( B.7 ) 。

$$C = m/V_{NTP} \dots\dots\dots ( B.7 )$$

式中:  $C$  —— 臭氧浓度, 单位为克每立方米或毫克每升 ( g/m<sup>3</sup> 或 mg/L ) ;  $m$  —— 被 KI 吸收的臭氧质量, 单位为毫克 ( mg ) , 由式 ( B.6 ) 计算得到;  $V_{NTP}$  —— 标准状态时的气体体积, 单位为升 ( L ) , 由式 ( B.5 ) 计算得到。

B.2.6.4 碘量法测定程序结束。此测试结果的精度在± 2% 以内。

表 B.1 不同温度下水的饱和蒸汽压

温度 ℃	蒸汽压 kPa								
10.0	1.23	15.0	1.70	20.2	2.37	25.4	3.24	30.6	4.39
10.2	1.24	15.2	1.73	20.4	2.40	25.6	3.28	30.8	4.44
10.4	1.26	15.4	1.75	20.6	2.43	25.8	3.32	31.0	4.49
10.6	1.28	15.6	1.77	20.8	2.46	26.0	3.36	31.2	4.54
10.8	1.30	15.8	1.79	21.0	2.49	26.2	3.40	31.4	4.59
11.0	1.31	16.0	1.82	21.2	2.52	26.4	3.44	31.6	4.65
11.2	1.33	16.2	1.84	21.4	2.55	26.6	3.48	31.8	4.70
11.4	1.35	16.4	1.86	21.6	2.58	26.8	3.52	32.0	4.75
11.6	1.36	16.6	1.89	21.8	2.61	27.0	3.56	32.2	4.81
11.8	1.38	16.8	1.91	22.0	2.64	27.2	3.61	32.4	4.86
12.0	1.40	17.0	1.94	22.2	2.67	27.4	3.65	32.6	4.92
12.2	1.42	17.2	1.96	22.4	2.71	27.6	3.69	32.8	4.97
12.4	1.44	17.4	1.99	22.6	2.74	27.8	3.73	33.0	5.03
12.6	1.46	17.6	2.01	22.8	2.77	28.0	3.78	33.2	5.08
12.8	1.48	17.8	2.04	23.0	2.81	28.2	3.82	33.4	5.14
13.0	1.50	18.0	2.06	23.2	2.84	28.4	3.87	33.6	5.20
13.2	1.52	18.2	2.09	23.4	2.88	28.6	3.91	33.8	5.26
13.4	1.54	18.4	2.12	23.6	2.91	28.8	3.96	34.0	5.32
13.6	1.56	18.6	2.14	23.8	2.95	29.0	4.00	34.2	5.38
13.8	1.58	18.8	2.17	24.0	2.98	29.2	4.05	34.4	5.44
14.0	1.60	19.0	2.20	24.2	3.02	29.4	4.10	34.6	5.50
14.2	1.62	19.2	2.22	24.4	3.05	29.6	4.15	34.8	5.56
14.4	1.64	19.4	2.25	24.6	3.09	29.8	4.19		
14.6	1.66	19.6	2.28	24.8	3.13	30.0	4.24		
14.8	1.68	19.8	2.31	25.0	3.17	30.2	4.29		
15.0	1.70	20.0	2.34	25.2	3.20	30.4	4.34		

### B.3 紫外吸收法

#### B.3.1 原理

臭氧对 254 nm 波长的紫外光有特征吸收。臭氧气样品和参比气体 ( 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式 ( B.8 ) 或式 ( B.9 ) :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-aL} \dots\dots\dots ( B.8 )$$

$$C = \frac{-1}{a} \times \frac{1}{L} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \dots\dots\dots ( B.9 )$$

式中:

$C$  —— 臭氧浓度 ( 体积分数 ) ;

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

$L$  —— 吸收池光路长度, 单位为厘米 ( 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质量浓度值 g/m<sup>3</sup> ( mg/L ) 显示。

#### B.3.2 检测设备

B.3.2.1 紫外吸收臭氧检测仪应具有合适的量程, 并有温度和压力校正功能。应定期 ( 最长 1 年 ) 使用以下两种方法之一校准:

a) 用准确度高于被校准仪器的紫外吸收臭氧检测仪校准;

b) 按 B.4 的规定用碘量法校准, 校准结果偏差应在 ± 2% 以内。

B.3.2.2 所有采样管线应采用聚四氟乙烯 ( PTFE ) 或聚偏二氟乙烯 ( PVDF ) 等对臭氧呈惰性材料, 为连接方便, 允许采用较短的聚氯乙烯软管和不锈钢接头。

B3.2.3 带调节阀的流量计, 流量范围: 0.2L/

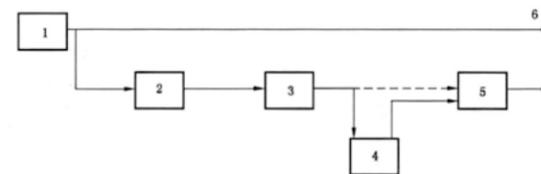
min~2L/min, 调节阀和流量计都应耐臭氧腐蚀。

B.3.2.4 检测仪排气口应安装臭氧破坏器。

#### B.3.3 臭氧浓度检测

##### B.3.3.1 气路连接

气路连接参见图 B.2。



说明:  
1——臭氧发生器;  
2——流量控制阀;  
3——流量计;  
4——紫外吸收臭氧检测仪;  
5——臭氧破坏器;  
6——出气口。

图 B.2 臭氧浓度检测系统示意图

##### B.3.3.2 检测操作

检测应在臭氧发生器和臭氧检测仪工作稳定后开始:

a) 调节流量控制阀, 使流量计指示大于臭氧检测仪所需流量, 防止环境空气倒流;

b) 当臭氧检测仪读数稳定后, 记录下臭氧检测仪示值  $C$  ( g/m<sup>3</sup> ) 。

#### B.4 碘量法校准紫外吸收式臭氧检测仪

##### B.4.1 操作方法

操作方法应符合以下要求:

a) 用紫外吸收式臭氧检测仪 ( 以下简称 “ 臭氧检测仪 ” ) 和碘量法同时测定臭氧发生器输出臭氧气的臭氧浓度, 比较测定结果以校准臭氧检测仪。改变臭氧发生器的臭氧浓度进行比对测量, 以覆盖臭氧检测仪的全量程。

b) 校准试验应由专业人员进行。

##### B.4.2 器材

B.4.2.1 可调节臭氧浓度的臭氧发生器及气源, 其最高臭氧浓度和气体流量应能满足被校准仪器的

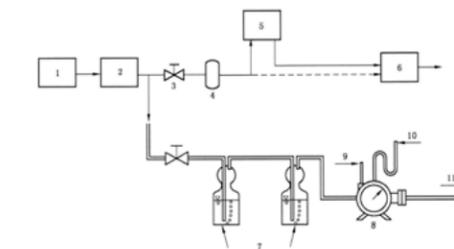
要求。

B.4.2.2 碘量法所需的试剂及仪器、设备参照 B.2.2 和 B.2.3; 硫代硫酸钠滴定液应事先按 B.2.4 标定。

B.4.2.3 其他器材见 B.3.2。臭氧检测仪样品气入口前设置缓冲瓶。

##### B.4.3 校准系统

校准系统连接见图 B.3。



说明:  
1 —— 气源; 2 —— 臭氧发生器; 3 —— 调节阀;  
4 —— 缓冲罐; 5 —— 紫外吸收臭氧检测仪;  
6 —— 排空或臭氧破坏器分解;  
7 —— 洗气瓶, 装 2%KI 溶液;  
8 —— 湿式流量计; 9 —— 温度;  
10 —— 压力; 11 —— 排空。

图 B.3 校准系统简图

##### B.4.4 校准程序

B.4.4.1 在臭氧检测仪全量程内预先选取 9 个基本均匀分布的浓度值进行校准试验。

B.4.4.2 臭氧发生器工作前, 将洗气瓶内置纯水, 将臭氧发生器气源打开鼓气, 调节图 B.3 中下方调节阀, 使湿式流量计在 1min~2min 内记录气体的体积在 1L~3L, 并使通过上方调节阀的气体流量不小于臭氧检测仪要求的流量。

B.4.4.3 启动臭氧发生器, 调节其输出臭氧浓度在某一预选的浓度值附近, 按 B.2.5.2、B.2.5.3 进行采样和滴定, 在采样的同时记录下臭氧检测仪示值的平均值  $C_i$  ( g/m<sup>3</sup> ) 。

B.4.4.4 按 B.2.6 进行臭氧浓度计算, 得到碘量法测定的臭氧浓度值  $C$  ( g/m<sup>3</sup> ) 。

B.4.4.5 紫外吸收法与碘量法的百分偏差 E 的

计算按式 (B.10)。

$$E = \left(\frac{C_i}{C} - 1\right) \times 100\% \dots\dots\dots (B.10)$$

B.4.4.6 改变臭氧发生器工作状态调节其输出臭氧浓度于另一浓度值附近, 重复 B.4.4.2~ B4.4.5 步骤 8 次。

B.4.4.7 计算出的 9 次偏差算术平均值应在 ±2% 以内, 单个数值最大偏差不得超过检测仪的准确度。

### B.5 臭氧浓度单位换算

#### B.5.1 概述

臭氧浓度除本标准规定的质量浓度 [g/m 或 mg/L] 外, 国外常用的质量分数 (重量百分比) [% (wt)]、体积分数 [% (vol)]、质量百万分比 [ppm(wt)], 体积百万分比 [ppm(vol)] 等, 以下给出单位换算公式和表格。换算公式和表格数据是在标准状态下建立的。

#### B.5.2 臭氧浓度换算公式

质量浓度换算成质量分数按式 (B.11)。

$$C' = \frac{C}{\rho_{ig}(1.000 + 0.5CV_m/48)} \dots\dots\dots (B.11)$$

质量分数换算成质量浓度按式 (B.12)。

$$C = \frac{1.000\rho_{ig}C'}{1 - 0.5\rho_{ig}C'V_m/48} \dots\dots\dots (B.12)$$

式中:

C' —— 臭氧浓度 [质量分数 (重量百分比)];

C —— 臭氧浓度 (质量浓度), 单位为毫克每升 (mg/L);

V<sub>m</sub> —— 摩尔体积 (22.4L/mol);

ρ<sub>ig</sub> —— 气源密度, 单位为克每升 (g/L)。

注: 纯氧气源 ρ<sub>ig</sub> = 1.429g/L, 空气源 ρ<sub>ig</sub> = 1.293g/L。

B.5.3 干燥空气源臭氧浓度换算

干燥空气源臭氧浓度换算参见表 B.2。

表 B.2 干燥空气源臭氧浓度换算

质量浓度 g/m <sup>3</sup>	质量分数 %(wt)	体积分数 %(vol)	质量百万分比 ppm(wt)	体积百万分比 ppm(vol)
1.000	0.077 34	0.046 67	772.4	466.7
12.93	1.000	0.603 4	10 000	6 034
21.43	1.657	1.000	16 573	10 000
0.001 293	0.000 100 0	0.000 060 34	1.000	0.603 4
0.002 143	0.000 165 7	0.000 100 0	1.657 3	1.000

### B.5.4 纯氧气源臭氧浓度换算

B.5.4.1 纯氧气源臭氧浓度换算参见表 B.3。

表 B.3 换算在低浓度时适用, 如质量分数超过 5%, 造成质量浓度的误差在 2% 以上, 高浓度时应依据计算公式进行换算。

表 B.3 纯氧气源臭氧浓度换算

质量浓度 g/m <sup>3</sup>	质量分数 %(wt)	体积分数 %(vol)	质量百万分比 ppm(wt)	体积百万分比 ppm(vol)
1.000	0.070 00	0.045 67	700.0	466.7
14.29	1.000	0.666 7	10 000	6 667
21.43	1.500	1.000	15 000	10 000
0.001 429	0.000 100 0	0.000 066 67	1.000	0.666 7
0.002 143	0.000 150 0	0.000 100 0	1.500	1.000

B.5.4.2 纯氧气源质量分数与质量浓度换算参见表 B.4。

表 B.4 纯氧气源质量分数与质量浓度换算简表

质量分数/%(wt)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
质量浓度/(g/m <sup>3</sup> )	14.3	28.6	43.3	57.9	72.7	87.5	102.4	117.5	130.6	147.8
质量分数/%(wt)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
质量浓度/(g/m <sup>3</sup> )	163.2	178.6	194.2	209.9	225.6	241.5	257.5	273.6	289.9	306.2

## 附录 C

(资料性附录)

### 气体体积流量修正计算

#### C.1 温度压力修正计算

##### C.1.1 必要性

##### C.1.1.1 概述

本标准定义的气体标准状态 (NTP) 为温度 T = 273.15 K(0℃)、压力 p = 101.325 kPa, 气体实际温度、压力与标准状态不同时, 其体积流量值随之变化。实际测量气体体积流量时, 将同时受到温度、表压和当地大气压的影响, 应进行修正计算。

##### C.1.1.2 温度影响

设定气体压力为标准气压不变, 温度升高将使一定质量的气体体积比标准状态大, 其变化量如表 C.1 所示。

表 C.1 气体体积与温度的关系

温度/℃	0	10	20	30	40
体积变化	0	+3.66%	+7.32%	+10.98%	+14.64%

##### C.1.1.3 压力影响

测量气体压力通常以“表压”表示, 其绝对静压为当地大气压与表压之和。设定温度为 0℃不变, 当地大气压为标准气压, 一定质量的气体体积随表压增大而减小, 其变化量如表 C.2 所示。

表 C.2 气体体积与表压的关系

表压/kPa	0	20	40	60	80	100
体积变化	0	-16.48%	-28.30%	-37.19%	-44.12%	-49.67%

##### C.1.1.4 大气压影响

设定温度为 0℃不变, 且忽略纬度的影响, 一定质量的气体体积将随海拔高程——当地大气压变化而变, 其变化量如表 C.3 所示。

表 C.3 气体体积与海拔的关系

海拔高程/m	-150	0	200	500	1 000	2 000	3 000
当地大气压/kPa	103.143	101.325	98.908	95.265	89.205	77.085	64.964
体积变化	-1.78%	0	+2.455%	+6.26%	+13.55%	+31.45%	+53.97%

#### C.1.2 常用流量计的温度压力修正计算

##### C.1.2.1 概述

气体的温度和压力应按本标准规定的 NTP 进行修正。因臭氧发生器实际工作的温度、压力变化范围相对较小, 气源氧气或空气的相对分子质量不大, 进行温度压力修正计算时可忽略气体黏变系数、压缩系数、仪表膨胀系数等变化的影响。

##### C.1.2.2 玻璃转子流量计与金属浮子流量计

##### C.1.2.2.1 概述

国内标准化生产的测量气体体积流量的玻璃转子流量计与金属浮子流量计, 一般按压力 p = 101.325 kPa、温变 T = 293.15 K(20℃) 的空气 (即密度 ρ = 1.205 kg/m<sup>3</sup> 的空气) 进行标定。使用其他玻璃转子流量计或金属浮子流量计应注意检查流量计的标定的状态。

##### C.1.2.2.2 计算式

玻璃转子流量计与金属浮子流量计气体体积流量修正按式 (C.1)。

$$Q_1 = Q_0 \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \sqrt{\frac{p_1}{p_0}} \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} = K_p K_r K_T Q_0 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

$$K_p = \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_1}}; K_r = \sqrt{\frac{p_1}{p_0}}; K_T = \sqrt{\frac{T_0}{T_1}};$$

Q<sub>1</sub> —— 工作状态下的气体流量换算到标准状态下的流量, 单位为立方米每小时 (m<sup>3</sup>/h);

Q<sub>0</sub> —— 流量计的示值读数, 单位为立方米每小时 (m<sup>3</sup>/h);

ρ<sub>1</sub> —— 标准状态下被测气体的密度, 单位为千克每立方米 (kg/m<sup>3</sup>);

ρ<sub>0</sub> —— 流量计标定状态下气体的密度, 一般国内标准的气体玻璃转子流量计与金属浮子流量计按 ρ<sub>0</sub> = 1.205kg/m<sup>3</sup>;

p<sub>1</sub> —— 工作状态下被测气体的压力 (表压与大气压之和), 单位为千帕 (kPa);

p<sub>0</sub> —— 标准状态时的压力, p<sub>0</sub> = 101.325kPa;

T<sub>1</sub> —— 工作状态下被测气体的温度, 单位为开尔文 (K);

T<sub>0</sub> —— 流量计标定状态温度, 一般国内标准的玻璃转子流量计与金属浮子流量计按 T<sub>0</sub> = 293.15K (20℃);

K<sub>p</sub> —— 气体密度换算系数;

K<sub>r</sub> —— 气体压力换算系数;

K<sub>T</sub> —— 气体温度换算系数。

##### C.1.2.2.3 气体密度换算系数 (表 C.4)

表 C.4 气体密度换算系数

气体	密度/(kg/m <sup>3</sup> )(20℃, 101.325 kPa)	K <sub>p</sub>
空气	1.205	1.000
氧气	1.331	0.951

##### C.1.2.2.4 常用气体压力换算系数 (表 C.5)

表 C.5 常用气体压力换算

表压/MPa	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.15
K <sub>r</sub>	1.094	1.181	1.262	1.338	1.410	1.575

##### C.1.2.2.5 常用气体温度换算系数 (表 C.6)

表 C.6 常用气体温度换算

工作温度/℃	0	10	20	30	40
K <sub>T</sub>	1.036 6	1.017 5	1.000 0	0.983 4	0.967 5

##### C.1.2.3 涡街流量计

涡街流量计的体积流量修正计算按式 (C.2):



案例

### 工程案例：低温烟气脱硫脱硝案例展示

随着环保标准的提高，需增设窑炉出口烟气的治理设备，烟气中粉尘、二氧化硫、氮氧化物均不能达到现行环保排放要求。传统的烟气脱硫脱硝工艺已经不能满足严格的减排要求，传统的工艺也存在设备投资高、占地面积大等缺点，因此开发工艺简单、可靠的脱硫脱硝工艺具有重要意义。

#### 技术原理

低温烟气脱硫脱硝技术以低温氧化技术（ $LOTO_x$ ）最为简单有效，由于烟气中的氮氧化物主要组成是  $NO$ （占 95%）， $NO$  被还原所需的条件较高，而高价态的  $NO_2$ 、 $N_2O_5$  等在  $80^\circ C$  下即可被还原成  $N_2$  和  $H_2O$ ， $NO_2$ 、 $N_2O_5$  等在进入脱硫塔前即被还原不会将硝酸根离子引到脱硫浆液中。将烟气中的  $NO$  转化为高价态，需引入较强的氧化剂，在众多氧化剂中，臭氧是最环保清洁的强氧化剂，在高效转化  $NO$  至高价态的过程中不产生任何二次污染物，另外不同于  $\cdot OH$ 、 $HO_2$  等，工作环境恶劣，自由基存活时间非常短，能耗较高， $O_3$  的生存周期相对较长，将少量氧气或空气电离后产生  $O_3$ ，然后送入烟气中，可显著降低能耗。采用臭氧的高级氧化技术不仅对  $NO_x$  具有良好的脱除效果，而且对烟气中的其它有害污染物，比如重金属汞也有一定的去除能力。

臭氧的氧化能力极强，臭氧的氧化还原电位仅次于氟，比过氧化氢、高锰酸钾等都高，臭氧脱硝无非是脱掉烟气中的  $NO_x$ ，烟气中  $NO_x$  的主要组成部分是  $NO$ ，臭氧的高级氧化作用可以达到脱除效果，而且烟气中的其他有害气体也可以脱除，臭氧作为一种强氧化剂，可以容易的将  $NO$  氧化成可溶于水的  $NO_2$ 、 $N_2O_3$ 、 $N_2O_5$  等高价态氮氧化物。然后采用还原剂进行还原，最终将  $NO_x$  转化为  $N_2$  达到脱除的目的， $NO_x$  的去除率高达 90% 以上。

以下是河南迪诺环保科技股份有限公司工程案例展示。

#### 河南威科新型材料有限公司



#### 巩义市天禹耐材有限公司



梭式窑、烟气脱硫脱硝系统、湿电除尘系统项目

#### 洛阳奔腾耐火材料有限公司



耐火双体窑、烟气脱硫脱硝系统、湿电除尘系统项目



耐材、低温烟气脱硫脱硝系统、湿电除尘系统项目



#### 郑州联丰耐火材料有限公司



耐材、隧道窑烟气、脱硫脱硝系统、湿电除尘系统项目

## 臭氧氧化脱硝技术处理石化废气的应用

□ 刘超<sup>1</sup>, 魏一尘<sup>2</sup>, 董一凡<sup>1</sup>, 蔡宇<sup>1</sup>

(1. 中国石油北京油气调控中心; 2. 兰州石化职业技术学院)

**摘要:** 为了净化处理重油催化裂化装置产生的含硝浓度较高的废气, 经过方案比选决定采用臭氧氧化脱硝技术进行处理。介绍了臭氧氧化脱硝技术工作原理、影响因素以及在石化烟气脱硝系统中的应用和脱硝效果。实践表明, 在典型废气温度条件下, 臭氧氧化脱硝技术配合末端氨水清洗处理能够同时脱除废气中的 NO<sub>x</sub> 和硫化物, 该技术具有脱硝效果好、经济性高、自动化程度高、反应可以在较低温度下进行等优势。

**关键词:** 臭氧氧化脱硝技术 石化废气 重油催化裂化

臭氧(O<sub>3</sub>)是一种强氧化剂, 氧化能力仅次于氟。O<sub>3</sub>不但可以与有机物进行氧化还原反应, 与某些无机物也可进行反应, 因此工业上通常利用其强氧化性进行漂白、杀菌、消毒、除臭等。近年来随着环保技术的发展, O<sub>3</sub>在环保领域的应用越来越广泛, 技术也日臻成熟<sup>[1]</sup>。马双忱开展了臭氧氧化技术同时脱除锅炉烟气中 NO<sub>x</sub> 及 SO<sub>2</sub> 的实验研究, 结果表明 O<sub>3</sub> 对 NO 能够有效氧化, 而且 pH 值对 NO 的脱除率影响较小<sup>[2]</sup>。Zhang J 等实验研究将 O<sub>3</sub> 混入烟气, O<sub>3</sub> 与其中的低价氮氧化物发生氧化反应, 并通过碱性溶液将氧化产物进一步处理, NO<sub>x</sub> 最终转化为硝酸盐。实验结果表明, 处理后的烟气氮氧化物残余量仅为 5%, 而 SO<sub>2</sub> 去除率约为 100%<sup>[3]</sup>。

### 1 臭氧脱硝技术

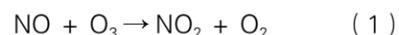
#### 1.1 臭氧脱硝原理

臭氧作为强氧化剂被氮氧化物还原的反应物是

氧气, 所以是一种清洁环保无二次污染的脱硝剂。

NO 本身难溶于水, 而臭氧可以将其氧化成易溶于水的 NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等高价氮氧化物, 再通过碱性溶液将烟气中的 SO<sub>2</sub> 吸收, 达到同时脱硫脱硝的目的<sup>[4]</sup>。研究证明, O<sub>3</sub> 可以快速有效地将 NO 氧化到高价态并且氧化过程一般在瞬间即可完成<sup>[5]</sup>。

在高温条件下 O<sub>3</sub> 与 NO 的化学反应机理较为复杂, 但可通过低温条件下反应过程进行研究:



电子束法和脉冲电晕法虽然能够产生强氧化剂, 如 ·OH、·HO<sub>2</sub> 等自由基, 但由于实际工况环境恶劣(烟气温度高且含有多种污染物), 导致自由基存活寿命短并且耗电量高不经济; 而 O<sub>3</sub> 存

活持续时间长, 采用高压电离法制备 O<sub>3</sub> 可显著降低生产成本<sup>[6]</sup>。

#### 1.2 臭氧脱硝技术优势

浙江大学王智化等学者使用臭氧在典型烟气温度下对其中的 NO<sub>x</sub> 和硫化物同时进行氧化处理, 结果表明, O<sub>3</sub> 对 NO<sub>x</sub> 的脱除率可达 84%, 如果在处理过程中使用湿法洗涤, 可以完全去除硫化物。如果通入过量的 O<sub>3</sub>, 多余的 O<sub>3</sub> 可在洗涤器内除去, 不存在类似选择性催化还原法(SCR)中 O<sub>3</sub> 的泄漏问题并且 SO<sub>2</sub> 和 CO 的存在不影响 NO 的去除<sup>[7]</sup>。在烟道中选取合适位置喷入 O<sub>3</sub> 即可完成反应, 并通过现有湿法烟气脱硫(WFGD)系统去除反应生成的 NO<sub>x</sub>, 不需要新建 SCR 反应器, 节省大量投资; 无氨逃逸、空预器堵塞等问题发生。常规 WFGD 中, 烟气经过喷淋和洗涤后 SO<sub>2</sub> 含量明显降低, 剩余的 O<sub>3</sub> 将亚硝酸根离子、亚硫酸根离子和羟铵硫酸盐化合物最终氧化为 HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。研究表明采用 O<sub>3</sub> 氧化与尾部喷淋的处理工艺可以同时实现 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的净化, 从而达到一站式脱硫脱硝的目的<sup>[8-9]</sup>。近年来臭氧制备工艺也逐渐成熟, 一次投资成本及后续运行费用均大幅降低。高压放电式、紫外线照射式、电解式是常见的臭氧制备方式。工业上最常见的制备方式是以工业纯氧为原材料采用高压电离的工艺, 该工艺具有设备运行稳定可靠, 全套装置体积紧凑占地小, 自动化程度高等优点。因此臭氧脱硝具有工程改造量小、脱硝效率高和一次投资成本低等优点, 在废气处理后期改造方面具有巨大优势。

#### 1.3 臭氧脱硝效果影响因素

O<sub>3</sub> 与 NO 的分子摩尔数比值是衡量反应中二者相对量的重要指标, 并直接影响氧化反应的进行程度。研究表明, 二者的分子摩尔数数比值与 NO 的脱除率呈正比例关系。根据 NO 被氧化的化学反应方程式, 二者发生完全反应的理论摩尔比值为 1。但在实际的烟气中还存在其他物质, 例如 H<sub>2</sub>S、

SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 等, 这些组分都会对反应形成干扰, 导致其他副反应的发生<sup>[10]</sup>。

整套装置的运行效果会受到氧化还原反应总时间的直接影响, 而由于 O<sub>3</sub> 的存在时间又会影响氧化还原反应的总时间, 因而研究 O<sub>3</sub> 对环境温度(特别是典型烟气温度)的热分解特性以及在各温度下的生存时间具有重要意义。有学者特别研究了 O<sub>3</sub> 的热分解特性, O<sub>3</sub> 所处温度不同其分解速度有很大不同。当 O<sub>3</sub> 处在 150℃ 的环境温度时, 其稳定性较好、生存时间长。当环境温度继续升高时, 其分解速度明显加快, 此项研究表明 O<sub>3</sub> 的最高生存温度大约在 200℃, 考虑到石化行业典型废气温度一般不会高于 150℃, 因此只要恰当把握 O<sub>3</sub> 加入的位置, 一般不会发生 O<sub>3</sub> 分解的情况。

## 2 应用实例

国内某石化企业重油催化裂化装置以减压馏分油和焦化馏分油为主要原料并掺有一定量的减压渣油, 生产轻柴油馏分和高辛烷值汽油馏分。原设计采用 SNCR 工艺进行脱硝脱硫。随着最新环保排放指标限制, 原有处理工艺已经不能满足废气排放要求, 需要进行技术改造。在进行各种方案比选时考虑到投资总额、设备占地以及施工周期等因素, 最终企业选择了臭氧—氨水组合高效脱硫脱硝技术方案, 主要工艺参数见表 1。

表 1 臭氧氧化脱硝改造工艺参数

工艺参数	设计值	实际运行值
O <sub>3</sub> 投加量 / (kg/h)	180	160~180
进气 NO <sub>x</sub> 浓度 / (mg/m <sup>3</sup> )	150~160	155~165
出气 NO <sub>x</sub> 浓度 / (mg/m <sup>3</sup> )	50~70	50~70
烟气处理量 / (m <sup>3</sup> /h)	400 000	400 000

该臭氧—氨水系统工艺流程见图 1, 含有氮氧化物的废气由下部进入脱硫脱硝塔的入口, 首先进入氨水喷淋区, 吸收废气内含有的硫化物和小部分 NO, 90% 以上的硫化物和 NO<sub>2</sub> 气体被脱除,

10%左右的NO气体也会被脱除。这主要是由于脱硫液在循环脱硫时会产生一部分NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>，该化合物溶于水，在循环喷淋过程中，虽然失去了对SO<sub>2</sub>的吸附能力，但对NO有很强的吸附能力。

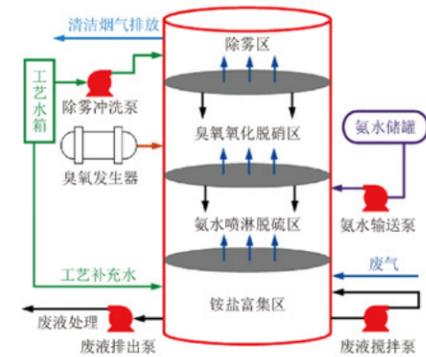


图1 臭氧-氨水系统工艺流程

烟气经过氨水喷淋脱硫区后继续向上进入脱硝净化区，在这一区域烟气中的NO被O<sub>3</sub>快速氧化，最终生成NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等化合物，这些高价态的氮氧化物本身即易溶于水，与喷淋液的氨水发生化学反应生成NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和水。

喷淋系统是整个装置的核心，氨液的雾化效果直接关系到硝酸盐、亚硝酸盐和硫化物的脱除效果。喷嘴位置经数值分析和专业仿真软件进行各物质浓度场计算后设置，保证了不同浓度下的NO去除效率。

烟气脱硝后进入除雾区，除去烟气中大于10 μm的雾粒，这是脱硫脱硝塔的最后一个功能区，处理后的洁净烟气直接进入烟囱排入大气。烟气中的硫化物和氮氧化物在脱硫脱硝塔中转化生成硫酸铵和硝酸铵，大量的铵盐溶液因密度大而沉集在装置底部，为防止塔底结垢需要设置搅拌泵进行搅拌。当塔底的硫酸铵和硝酸铵溶液浓度达到一定数值时，自动控制系统将会启动排液泵将富铵溶液及时抽出。

整个喷雾系统运行参数可实现实时监控并可根

据设定参数进行自动调节，通过实时监测系统出口氮氧化物的排放值，自动调节臭氧产生量和氨液喷淋量，在保证NO脱除率的前提下降低运行费用和生产成本。根据SO<sub>2</sub>、NO的在线检测信息自动调节循环液中的氨水浓度，保证系统出口烟气的SO<sub>2</sub>、NO浓度低于环保要求的控制指标。

### 3 改造效果及投资成本

烟气处理前NO<sub>x</sub>浓度为155~165mg/m<sup>3</sup>，处理后降为50~70mg/m<sup>3</sup>，氮氧化物脱除率约为60%。虽然提高臭氧的通入量可继续大幅降低NO<sub>x</sub>浓度，但《石油化工工业污染物排放标准》(GB31571—2015)规定，烟气中NO<sub>x</sub>含量不得高于100mg/m<sup>3</sup>，因此该工艺已可完全满足排放标准，继续增加臭氧通入量将增加运行成本。

该次工艺改造工程主要包括臭氧发生系统、氨水供应系统、反应塔、积液排除系统等，各系统一次投资费用见表2。臭氧发生系统费用168万元主要包括液氧储存及臭氧发生装置，占总投资费用的39.11%，反应塔自动控制系统66.08万元，主要包括自控仪表及控制系统PLC等部分，占总投资费用的15.38%。

表2 臭氧氧化脱硝技术改造一次投资费用

工程项目	投资概算 / 万元
反应塔主体	22.99
反应塔内部填料	30.07
进气管道	12.25
排气管道	10.98
脱硫脱硝液循环系统	1.03
反应塔自动控制系统	66.08
臭氧发生系统	168
其他辅助设备	67.56
安装调试与售后保修	50.55
总投资	429.51

### 4 结论

臭氧氧化脱硝技术主要是利用臭氧的强氧化性，将烟气中难溶于水的NO氧化为可溶于水的高价态氮氧化物，最终达到脱硝的目的。该工艺技术成熟、设备先进、运行稳定、操作维护方便、自动化程度较高，运行成本较低且无二次污染，能够保证脱除效率，完全符合环境保护要求。

### 参考文献

[1] 马双忱, 苏敏, 马京香, 等. 臭氧液相氧化同时脱硫脱硝实验研究[J]. 环境科学, 2009, 30(12): 3461-3464.

[2] 刘志龙. 臭氧氧化法烟气脱硝初步研究[J]. 炼油技术与工程, 2012, 42(9): 23-25.

[3] Zhang J, Zhang R, Chen X, et al. Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014(53): 6450-

6456.

[4] 姜树栋, 王智化, 周俊虎, 等. 臭氧氧化烟气脱硝制硝酸的试验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(1): 57-61.

[5] 路平, 王玉爽, 黄志伟, 等. 臭氧法脱硫脱硝工艺设计[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 171-174.

[6] 周杨, 李彩亭, 喻明娥, 等. 臭氧应用于烟气净化的研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1116-1126.

[7] 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<sub>x</sub>及SO<sub>2</sub>的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007(11): 1-5.

[8] 钟晓伟, 张旭斌, 蔡旺锋, 等. 臭氧氧化结合氨法同时脱硫脱硝的实验研究[J]. 化学工程, 2017, 45(7): 7-11.

[9] 王智化, 周俊虎, 温正城, 等. 利用臭氧同时脱硫脱硝过程中NO的氧化机理研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2007(5): 765-769.

[10] 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.

## 催化臭氧氧化降解 PCB 有机废液及其机理

□ 鲁蓝锶, 陈际达, 鄢婷, 付登林, 文亚男, 邓智博, 张柔  
(重庆大学化学化工学院)

**摘要:** 为了高效、快速治理高浓度难降解 PCB(printed circuit board) 有机废液, 研究了氧化钙非均相催化臭氧氧化降解 PCB 废液的催化机理和催化性能。采用叔丁醇淬灭自由基实验和水杨酸羟基化实验探究催化机理; 通过 GC/MS 研究了 PCB 废液中有机物可能降解途径; 通过单纯形优化法对实验因素进行优化, 并通过 XRD 和 BET 探究催化剂的循环稳定性。结果表明: 氧化钙非均相催化臭氧氧化过程遵循羟基自由基机理; 在 pH 为 12.97、CaO 质量为 1.0 g、废液深度为 11 cm、降解时间为 150 min、臭氧用量为  $120 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$  时, COD 去除率可达到 90.045%; 氧化钙经过 5 次循环后, 废液的 COD 去除率没有显著降低, 从 92.78% 降低至 84.04%。CaO 应用于催化臭氧氧化过程处理高浓度且难降解的 PCB 废液, 能维持良好的催化性能和循环稳定性, 具有良好的应用前景。

**关键词:** 催化臭氧氧化; 氧化钙; PCB 废液; 羟基自由基

印制电路板行业在生产印制电路板 (PCB) 过程中涉及大量有机溶剂、醚类有机物以及表面活性剂等, 产生的废液中包含的有机污染物组成复杂、浓度高、毒性大且难以降解<sup>[1-2]</sup>。目前, 企业针对高浓度难降解 PCB 有机废液的处理方法主要是 Fenton 氧化法, 但该方法存在有机物降解不彻底、Fenton 试剂不能循环利用且处理费用高等问题。因此, 急需寻找高效、安全且低成本的处理技术来对该类废液进行治理。

高级氧化工艺 (AOP) 主要包括 Fenton/photo-Fenton<sup>[3-4]</sup>、湿法氧化<sup>[5-6]</sup>、光催化氧化<sup>[7-8]</sup> 以及臭氧氧化<sup>[9-10]</sup> 等技术。其中, 催化臭氧氧化技术克服了臭氧氧化法中存在的不足, 能在常温常压下高效降解大部分有机污染物且无二次污染<sup>[11-14]</sup>, 从而备受关注。大部分研究<sup>[15-17]</sup> 表明, 催化剂的加入会促进活性自由基的产生。其中, 羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )

是催化臭氧氧化过程的主要活性自由基, 对有机物的降解起关键性作用。目前, 使用较为广泛的是非均相催化剂, 主要包括金属和金属氧化物负载、金属氧化物, 活性炭以及其他多孔材料等<sup>[18-19]</sup>。金属氧化物催化剂 (如  $\text{MnO}_2$ <sup>[20-21]</sup>、 $\text{MgO}$ <sup>[22-24]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[25-26]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[27-28]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[29-30]</sup> 和  $\text{CeO}_2$ <sup>[31]</sup> 等)、金属氧化物载体的材料 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[32]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[33]</sup> 等)、多孔材料载体 (如石墨烯<sup>[34]</sup>、碳纳米管<sup>[35]</sup> 等) 都已经用于催化臭氧氧化过程, 并且已经被证明具有良好的催化活性。然而, 很多催化剂在制备及应用时存在一些缺点, 如制备工艺复杂、成本较高、重复利用率低等, 这些因素限制了催化臭氧氧化技术在实际高浓度难降解工业废液的应用。在催化臭氧氧化过程中, 氧化钙 (CaO) 很少用于催化臭氧氧化过程; 但初步实验表明, CaO 结合臭氧氧化法, 在处理实际工业废液中有有机污染物时具有很大的优势, 并且 CaO 具

有活性高、成本低、毒性低、pH 稳定性好和环境友好的特点, 因此, 将其应用于催化臭氧氧化过程有良好的发展前景<sup>[36]</sup>。

本研究探讨了 PCB 废液降解过程中的催化降解机理以及有机物降解途径, 考察了催化剂的循环稳定性并分析催化剂失活的可能原因; 通过单纯形优化实验考察了 CaO 在 PCB 废液的臭氧氧化过程中的催化性能, 包括 CaO 质量、pH、臭氧浓度、降解时间和废液深度对废液中有机物降解率的影响; 最后, 将 CaO 催化臭氧过程应用于实际高浓度难降解废水并探讨其应用潜能, 为实际工业废水的处理提供参考。

### 1 材料和实验方法

#### 1.1 材料和试剂

氧化钙 (CaO)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、异丙醇 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ )、正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )、乙二醇单丁醚 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ )、吐温-80、碘化钾 (KI)、硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、叔丁醇 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) 和水杨酸 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ) 购于中国成都科隆化学试剂厂。二乙二醇单乙醚 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ )、2,3-二羟基苯甲酸 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ ) 和 2,5-二羟基苯甲酸 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ ) 购于梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司。所有试剂均为分析级, 无须进一步处理, 所有溶液均是由超纯水净化机 (ATSro) 获得的去离子水制备。

PCB 废液来源于某工厂制造 PCB 过程, PCB 废液为黄色, 略带刺激性气味, pH 为 10.10, COD 高达  $20\ 246.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 属于碱性高浓度有机废液, 主要成分为异丙醇、正己烷、二乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚和吐温-80 等。

#### 1.2 分析表征方法

通过 UV 光谱 (Shimadzu, Japan) 检测水杨酸及其与  $\cdot\text{OH}$  的反应产物, 波长扫描范围为 260~400 nm。

通过 LC-MS (LCMS-8060) 对水杨酸羟基化产物进行定量分析。PCB 废液中的降解过程中的中间

产物通过 GC/MS (Agilent 7890A) 检测。采用扫描电子显微镜 (SEM) 检测催化剂使用前后的形貌。通过 X 射线衍射分析仪 (Empyrean PANalytical B.V.) 检测催化剂使用前后的组成, 测定 X 射线为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda=0.154\ 18 \text{ nm}$ , 加速电压为 40 kV, 发射电流为 40 mA, 扫描角度为  $10^\circ \sim 85^\circ$ )。用重铬酸钾法测量废液处理前后的 COD。通过 pH 计 (SevenEasyS20, Mettler Toledo) 测定废液 pH。

### 1.3 PCB 废液降解实验

催化臭氧氧化过程在半连续反应器 (内径可调, 总高度 25 cm) 中进行, 该反应器盛有 250 mL PCB 废液和一定量的 CaO 用作催化剂, 在常温常压条件下进行反应。臭氧由臭氧发生器产生, 并通过曝气石将  $\text{O}_3$  分散到废液中, 并且通过磁力搅拌使废液与  $\text{O}_3$  接触更充分。在实验过程中, 气体流速为  $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 臭氧浓度通过靛蓝法检测, 残余臭氧用 20% KI 溶液吸收。

在催化臭氧氧化过程中, 以异丙醇 (IPA)、正己烷 (nHA)、二乙二醇单乙醚 (DGDE)、乙二醇单丁醚 (EB) 和吐温-80 (Tween-80) 为原料, 模拟 PCB 实际废液。将 3.0 g CaO 加入到含有 250 mL 模拟废液的反应器中, 然后通入一定浓度的臭氧以降解废液中的有机污染物。在此过程中, 以一定的时间间隔从反应器中取出 10 mL 的降解液样品, 加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  钠溶液淬灭样品中残余臭氧。将获得的样品通过  $0.22 \mu\text{m}$  微孔膜过滤, 并将过滤的样品用于 GC/MS 检测分析。叔丁醇 (TBA) 用作  $\cdot\text{OH}$  淬灭剂, 水杨酸 (SA) 用作  $\cdot\text{OH}$  捕获剂, 添加到催化臭氧氧化过程中以研究催化臭氧氧化过程的主要活性自由基。使用过后的催化剂经过过滤、洗涤、 $50^\circ\text{C}$  干燥后, 用于催化剂的稳定性实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化臭氧氧化过程降解机理

#### 2.1.1 叔丁醇淬灭自由基实验

臭氧与有机物的反应主要有 2 种途径, 即直接

反应和间接反应。直接反应是指 O<sub>3</sub> 直接氧化有机物，间接反应主要是通过 O<sub>3</sub> 分解产生的活性自由基对有机物进行氧化<sup>[37-38]</sup>。通过研究·OH 淬灭剂的影响进行对比实验，研究·OH 对有机物的降解作用。TBA 是一种常见的·OH 淬灭剂，它与臭氧分子基本不反应，反应速率仅 3×10<sup>-3</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>，而与其与·OH 的反应速率高达 6×10<sup>8</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>。因此，可以通过加入 TBA 到臭氧或催化臭氧过程，间接检测体系中是否有·OH 的产生<sup>[39]</sup>。图 1 为单独臭氧氧化过程以及催化臭氧氧化过程加入 TBA 前后废液的 COD 去除率对比图。由此可知，CaO 催化臭氧氧化过程和单独臭氧氧化过程加入 TBA 后，处理 180 min 后，COD 去除率分别降低 13.04% 和 5.71%，表明 TBA 的加入对 2 个过程降解率均造成负面影响，从而间接证明单独臭氧氧化过程与催化臭氧氧化过程都有·OH 产生。此外，从 TBA 对 2 个过程的影响程度上可以看出，CaO 可以促进 O<sub>3</sub> 产生更多的·OH，表明 CaO 催化臭氧氧化过程遵循羟基自由基机理。

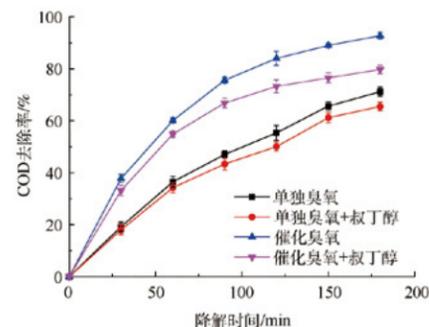


图 1 TBA 对 PCB 废液降解率的影响

### 2.1.2 水杨酸羟基化实验

水杨酸 (SA) 羟基化实验是另外一种间接检测羟基自由基的方法 [40]。羟基自由基具有存在时间短、不稳定的特点，但 SA 可以作为·OH 的捕捉剂，SA 与·OH 反应后会生成较为稳定的 2,3-二羟基苯甲酸 (2,3-DHBA) 和 2,5-二羟基苯甲酸 (2,5-DHBA)。本研究结合紫外-可见分光光度计跟踪 SA 与·OH 反应后产物，再结合液相色谱-质谱

联用仪对 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 进行定量分析。

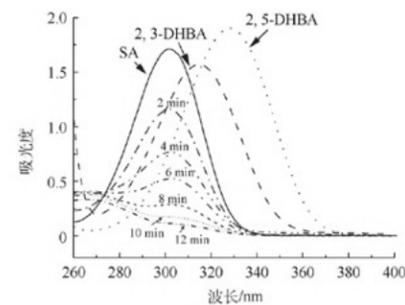


图 2 SA、2,3-DHBA、2,5-DHBA 以及催化臭氧氧化处理 SA 后混合溶液的紫外-可见吸收光谱

图 2 为 SA、2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的紫外-可见吸收光谱图以及 CaO 催化臭氧氧化处理后的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出，SA 在 302 nm 处有最大吸收峰，而 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 分别在 315 nm 和 330 nm 处出现最大吸收峰，SA 经过催化臭氧氧化处理后最大吸收峰波长向右移动，在 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的大吸收峰处有一定的吸收，证明在该过程中有·OH 产生。

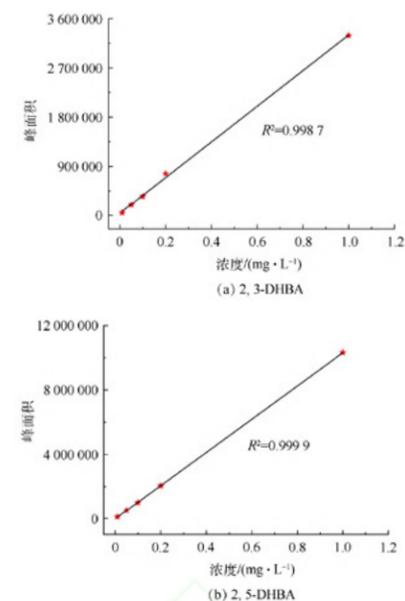


图 3 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的液相色谱标准曲线

从图 2 中可以观察到 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的存在，接下来使用 LC-MS 联用仪对 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的含量进行定量分析。图 3(a) 和图 3(b) 分别表示 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的液相色谱

标准曲线，根据该标准曲线求得 CaO 催化臭氧处理不同时间溶液中 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的含量，结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出，CaO 催化臭氧处理 4、8 和 12 min 后，溶液中 2,3-DHBA 的含量分别为 0.037 3、0.022 1 和 0.020 0 mg·L<sup>-1</sup>，2,5-DHBA 的含量分别为 0.015 5、0.014 4 和 0.013 7 mg·L<sup>-1</sup>。可以看出，随着时间的增加，2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 的含量都不断减少，表明催化臭氧过程中 SA 与羟基自由基结合的同时，羟基化产物 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 也被氧化降解。

降解时间/min	2,3-DHBA 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	2,5-DHBA 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
4	0.037 3	0.015 5
8	0.022 1	0.014 4
12	0.020 0	0.013 7

表 1 2,3-DHBA 和 2,5-DHBA 不同时间的含量

### 2.2 有机物降解路径

为了研究废液的降解路径，以废液主要成分异丙醇和乙二醇单丁醚为例进行探讨，对 2 种物质进行降解并对降解产物用 GC/MS 进行检测。

异丙醇降解 30 min 和 60 min 的 GC/MS 结果如图 4 所示，对应的中间产物信息如表 2 所示。异丙醇溶液经催化臭氧氧化降解 30~60 min 后，检测到的中间产物有羟基丙酮、1,2-羟基丙二醇以及乙酸，由此推测出异丙醇的可能降解路径为：异丙醇与·OH 结合形成了 1,2-羟基丙二醇，1,2-羟基丙二醇再被氧化为羟基丙酮，然后再进一步被氧化为小分子酸乙酸，结果如图 5 所示。

乙二醇单丁醚降解 30 min 和 60 min 后的总离子流色谱图如图 6 所示，对应的中间产物信息如表 3 所示。乙二醇单丁醚的降解中间产物主要有 1-丁醇、乙二醇、4-羟基-2-丁酮、丁内酯和乙酸。

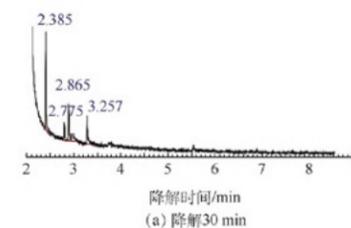


图 4 异丙醇降解 30 min 和 60 min 总离子流色谱图

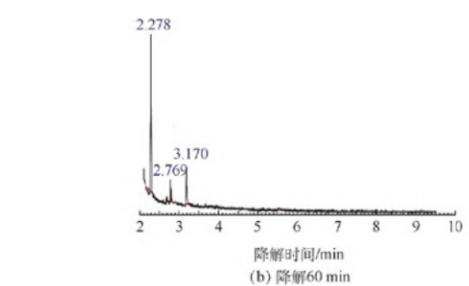


图 5 异丙醇降解路径

异丙醇降解 30 min 质谱结果			异丙醇降解 60 min 质谱结果		
保留时间/min	分子式	相对峰面积%	保留时间/min	分子式	相对峰面积%
2.385	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.05	2.278	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.05
2.775	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	92.169	2.769	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	92.169
2.865	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	74.08	3.170	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	76.09
3.257	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	76.09	22.304		

表 2 异丙醇降解 30min 和 60min 的降解产物

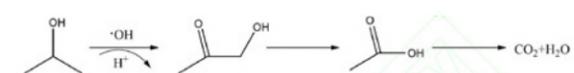


图 5 异丙醇降解路径

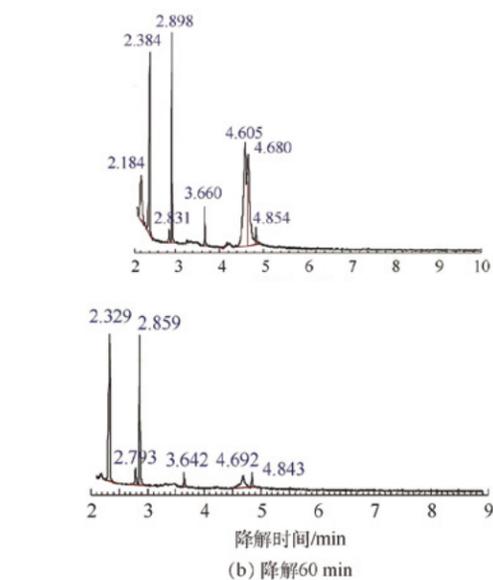


图 6 乙二醇单丁醚降解液总离子流色谱图

乙二醇单丁醚降解 30 min 质谱结果			乙二醇单丁醚降解 60 min 质谱结果		
保留时间/min	分子式	相对峰面积%	保留时间/min	分子式	相对峰面积%
2.184	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12	2.329	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	60.05
2.384	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	60.05	19.742	2.793	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
2.831	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	92.169	1.453	2.859	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
2.898	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	62.068	12.649	3.642	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
3.660	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	88.105	2.856	4.692	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
4.605	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	118.17	28.126	4.843	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
4.680	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	118.17	25.517		
4.854	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	86.09	2.013		

表 3 乙二醇单丁醚降解 30min 和 60min 的降解产物

由此可以推测乙二醇单丁醚的可能降解路径如图 7 所示，乙二醇单丁醚的降解一部分是被氧化断

链形成乙二醇，然后再接着被氧化为乙酸。另外有一部分乙二醇单丁醚被氧化断链形成1-丁醇，1-丁醇与·OH结合，结合产物再被氧化形成酮或酸，最后再被氧化形成小分子乙酸，最后形成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

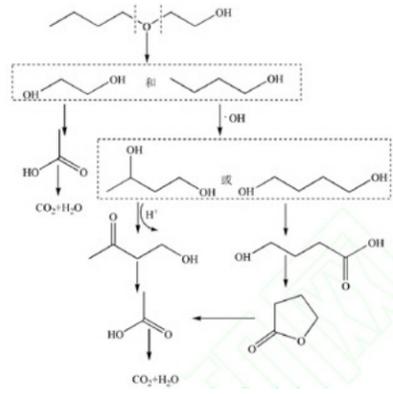


图7 乙二醇单丁醚降解路径

### 2.3 催化剂的循环稳定性测试

在实际应用中，催化剂的稳定性十分重要。催化剂的多次循环使用可以节约催化剂成本，并且减少固废。本实验对催化剂进行了5次循环，每次使用后对催化剂进行过滤、洗涤、干燥后进行循环使用。如图8所示，催化剂在每一次使用时的催化效率分别是92.78%、90.67%、88.98%、86.94%和84.04%。经过多次循环，催化剂活性下降，但每次循环均没有显著下降，表明该催化剂具有良好的循环性能。

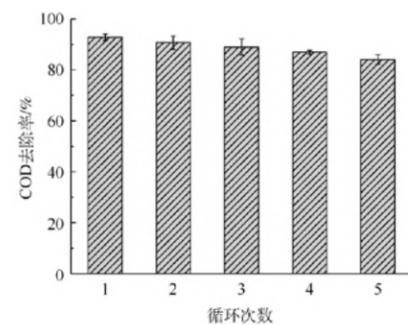
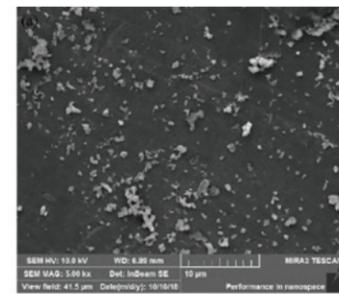


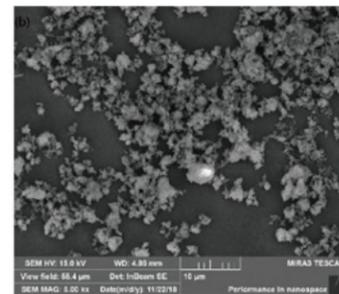
图8 催化剂循环稳定性

为了探讨催化剂失活原因以及催化剂活化的方式，对使用前后的催化剂进行了表征，研究催化剂使用前后的形貌、组成以及比表面积变化。图9(a)显示的是催化剂使用前的形貌，图9(b)和图9(c)表

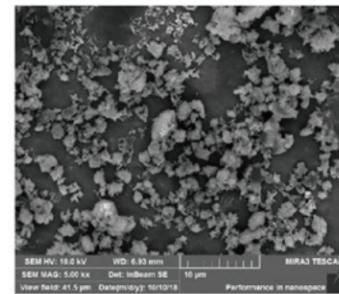
示催化剂使用1次和3次后的形貌。可以看出，使用后的催化剂较使用前的催化剂不易分散，产生的团聚现象更为严重，从而导致催化剂的性能降低。



(a) 催化剂使用前



(b) 催化剂使用1次



(c) 催化剂使用3次

图9 催化剂使用前后SEM形貌图

图10显示的是催化剂使用前后的XRD谱图。图10(a)得到的XRD谱图与标准JCPDS对照可知，2θ为32.3°、37.4°、53.9°对应的是CaO的特征吸收峰，2θ为18°、28.7°、34.1°、47.1°和50.9°对应的是Ca(OH)<sub>2</sub>的特征峰，表明在使用前的催化剂中Ca(OH)<sub>2</sub>的特征峰也有一定的吸收强度。使用前的催化剂中CaO的特征峰十分清晰且强度较大，表明其主要成分是CaO，但也含有少量的Ca(OH)<sub>2</sub>，说明催化剂在存放过程中或者样品测试时受到空气中水分的影响。

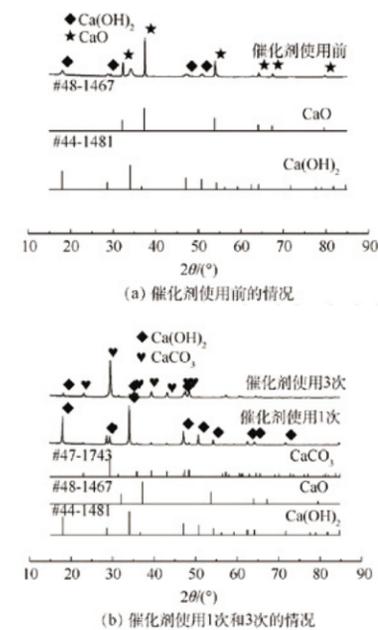


图10(b)为催化剂使用1次和使用3次后的XRD图。催化剂使用1次后的XRD谱图在2θ为18°、28.7°、34.1°、47.1°和50.9°处存在较强的峰，这些峰与Ca(OH)<sub>2</sub>的特征峰一致，表明其主要成分是Ca(OH)<sub>2</sub>。而使用3次的催化剂测出的2θ为23°、29.4°、39.4°、43.2°和47.1°对应的峰是CaCO<sub>3</sub>的特征峰，说明催化剂的失活过程主要是：经过多次循环后的催化剂与水结合变成了Ca(OH)<sub>2</sub>，形成的Ca(OH)<sub>2</sub>与矿化产物CO<sub>2</sub>结合从而变为CaCO<sub>3</sub>，最终由于多次反应后CaCO<sub>3</sub>含量不断增加从而导致催化剂催化效率逐渐降低。

### 2.4 PCB废液处理应用

表4 因素的初始值 and 变化值

初始值与变化值	pH	CaO质量/g	废液深度/cm	降解时间/min	臭氧用量/(mg·min <sup>-1</sup> )
初始值	12.0	0	7	60	80
变化值	0.2	1.0	2	20	20

#### 2.4.2 实际PCB废液处理效果

图11显示了CaO催化臭氧氧化处理工厂的实际PCB清槽剂废液的处理效果，其工艺条件如下：pH为13.0、CaO质量为2.0g、废液深

#### 2.4.1 单纯形优化实验

有研究<sup>[41-42]</sup>表明，pH变化对催化效率有很大影响，这可能会影响催化剂的表面性质和活性自由基的产生。废液深度的变化会影响O<sub>3</sub>分子与废液的接触时间，从而影响废液的降解率。O<sub>3</sub>在催化臭氧氧化过程起氧化作用。臭氧用量的增加，可以促进活性自由基的产生并且可以增加臭氧与废液的接触面积，从而促进废液中有机的降解<sup>[43]</sup>。因此，废液pH、CaO质量(m)、废液深度(h)、降解时间(t)、臭氧用量等工艺条件的优化就显得尤为重要。考虑到CaO会造成固废以及时间成本，因此，综合考虑了CaO质量、降解时间和COD去除率(η)三者的关系，以0.7η+0.1/t+0.2/m为考察指标进行单纯形优化实验。表4显示各因素的初点和步长，即各个因素的初始值以及变化值。表5为根据均匀设计表U<sub>6</sub>(6<sup>5</sup>)得到的初始实验条件，经过优化之后得到的优化结果如表6所示。可以看出，pH为12.6~13.2，降解时间为150~180min以及臭氧用量为120~200mg·min<sup>-1</sup>时会取得较好的催化降解率。综合考虑固废以及时间成本，pH为12.97、CaO质量为1.0g、废液深度为11cm、降解时间为150min、臭氧用量为120mg·min<sup>-1</sup>时，COD去除率可达到90.045%，并且0.7η+0.1/t+0.2/m综合效率为0.8703，能够满足在较短时间、较少催化剂用量下取得较高的降解率，可以应用于高浓度难降解有机废水的处理。

度为11cm、降解时间为180min、臭氧用量为180mg·min<sup>-1</sup>。可以看出，处理180min后，废液COD去除率达到了94.67%，比单独臭氧氧化过程COD去除率高26.92%，CaO作为催化剂加

表5 初始实验条件

实验序号	pH	CaO质量/g	废液深度/cm	降解时间/min	臭氧用量/(mg·min <sup>-1</sup> )
1	12.2	2.0	11	140	200
2	12.4	4.0	13	80	180
3	12.6	6.0	9	160	160
4	12.8	1.0	13	100	140
5	13.0	3.0	9	180	120
6	13.2	5.0	11	120	100

表6 单纯形优化结果

实验序号	pH	CaO质量/g	废液深度/cm	降解时间/min	臭氧用量/(mg·min <sup>-1</sup> )	COD去除率/%	标准差	0.7η+0.1t+0.2/m
1	12.2	2.0	11	140	200	66.31	0.987 6	0.607 1
2	12.4	4.0	13	80	180	66.97	0.120 2	0.552 1
3	12.6	6.0	9	160	160	83.21	0.720 8	0.653 3
4	12.8	1.0	13	100	140	64.26	2.716 2	0.709 7
5	13.0	3.0	9	180	120	83.4	1.419 3	0.683 8
6	13.2	5.0	11	120	100	62.36	1.007 0	0.526 5
7	12.2	1.4	11	144	200	67.97	1.689 9	0.660 3
8	12.7	1.36	9	180	150	87.24	1.225 3	0.791 1
9	13.2	3.38	9	172	100	91.81	1.565 4	0.736 7
10	12.9	1.0	11	150	120	90.04	0.431 3	0.870 3
11	13.2	2.77	9	175	100	86.8	0.671 7	0.714 3
12	13.2	1.0	11	130	120	75.72	2.517 3	0.776 2
13	13.2	2.804	9	180	100	88.51	2.026 4	0.724 2

入到臭氧氧化过程大幅度提高了有机物的降解率。上述结果表明 CaO 催化臭氧氧化处理实际高浓度难降解废液具有可行性，并且对有机物的降解效果显著，具有广阔的应用前景。

### 3 结论

- 1) 自由基淬灭实验和水杨酸羟基化实验结果表明，CaO 催化臭氧氧化体系中存在 ·OH，主要是遵循羟基自由基机理。
- 2) 通过 GCMS 检测，废液降解后检测出了中间体，如羟基丙酮、乙二醇、正丁醇、乙酸等。因此，有机物可能降解途径是：有机物主要是先与 ·OH 结合，再进一步被氧化形成酮，然后被氧化为乙酸，

最后形成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

- 3) 催化剂稳定性测试表明，CaO 具有优良的循环稳定性，经过 5 次循环后，催化剂的催化效率可以达到 84.04%。SEM、XRD 测试结果表明，使用后的催化剂团聚现象明显增大，其主要成分由 CaO 变为了 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>，从而导致催化效率降低。
- 4) 单纯形优化实验表明，在优化条件下可以满足在较短时间，使用较少催化剂情况下，催化效率达到 90.04%。最后，将 CaO 催化臭氧氧化技术应用到实际 PCB 废液中，废液 COD 去除率可以达到 94.67%，表明 CaO 催化臭氧氧化技术可应用于实际高浓度难降解废液。

### 参考文献

[1] GHUGE S P, SAROHA A K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents: Application of mesoporous materials: A review[J]. Journal of Environmental Management,2018,211:83–102.

[2] LOUJC, HUANG YJ, HAN JY. Treatment of printed circuit board industrial wastewater by ferrite process combined with Fenton method[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,170(2):620–626.

[3] WANG Y, LI X, ZHEN L, et al. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate[J]. Journal of Hazardous Materials,2012,229–230:115–121.

[4] BIANCO B, MICHELIS I D, VEGLIO F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,186(2/3):1733–1738.

[5] MINH D P, GALLEZOT P, AZABOU S, et al. Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: Treatment and detoxification of real effluents[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2008,84(3):749–757.

[6] JING G, LUAN M, CHEN T. Progress of catalytic wet air oxidation technology[J]. Arabian Journal of Chemistry,2016,9:1208–1213.

[7] MEHRJOUEI M, MULLER S, MOLLER D.A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal,2015,263(1):209–219.

[8] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2017,203:247–269.

[9] WANG Y, XIE Y, SUN H, et al. Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for p-hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: Active site and mechanism[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2016,8(15):9710–9720.

[10] LIS, TANG Y, CHEN W, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of clofibrac acid using Ce/MCM-48: Preparation, reaction mechanism, comparison with Ce/MCM-41[J]. Journal of Colloid & Interface Science,2017,504:238–246.

[11] CHEN C, YOZA B A, CHEN H, et al. Manganese sand ore is an economical and effective catalyst for ozonation of organic contaminants in

petrochemical wastewater[J]. Water, Air & Soil Pollution,2015,226(6):182.

[12] CHAOS, YOU X, MING H, et al. Mesoporous Ce-Ti-Zr ternary oxide millispheres for efficient catalytic ozonation in bubble column[J]. Chemical Engineering Journal,2018,338:261–270.

[13] EINAGA H, FUTAMURA S. Oxidation behavior of cyclohexane on alumina-supported manganese oxides with ozone[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2005,60(1):49–55.

[14] CAO H, XING L, WU G, et al. Promoting effect of nitration modification on activated carbon in the catalytic ozonation of oxalic acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2014,146(1):169–176.

[15] UMAR M, RODDICK F, FAN L, et al. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater: A review[J]. Chemosphere,2013,90(8):2197–2207.

[16] KATSOYIANNIS I A, CANONICA S, GUNTEN U V. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O/HO and UV/HO[J]. Water Research,2011,45(13):3811–3822.

[17] ZHAO L, MA J, SUN Z, et al. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2009,89(3):326–334.

[18] IKHLAQ A, BROWN D R, KASPRZYK-HORDERN B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2014,154–155(14):110–122.

[19] NAWROCKIJ. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2013,142–143(5):465–471.

[20] NAWAZ F, XIE Y, CAO H, et al. Catalytic ozonation of 4-nitrophenol over an mesoporous α-MnO<sub>2</sub> with resistance to leaching[J]. Catalysis Today,2015,258:595–601.

[21] NAWAZF, CAO H, XIE Y, et al. Selection of active phase of MnO<sub>2</sub> for catalytic ozonation of 4-nitrophenol[J]. Chemosphere,2016,168:1457–1466.

[22] HAO Z, MA W, HAN H, et al. Catalytic ozonation of quinoline using Nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater[J]. Chemical Engineering Journal,2017,327:91–99.

[23] MOUSSAVI G, MAHMOUDI M. Degradation

## ■ 科研文献

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.

[24] MASHAYEKH-SALEHI A, MOUSSAVI G, YAGHMAEIAN K. Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant[J].*Chemical Engineering Journal*,2017,310:157-169.

[25] YUAN X, YAN X, XU H, et al. Enhanced ozonation degradation of atrazine in the presence of nano-ZnO: Performance, kinetics and effects[J]. *Journal of Environmental Sciences*,2017,61:3-13.

[26] BASHIRI H, RAFIEE M. Kinetic monte carlo simulation of 2,4,6-trichloro phenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*,2016,20(4):474-479.

[27] YANG Y, CAO H, PENG P, et al. Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO<sub>2</sub> as catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2014,279:444-451.

[28] GUPTA V K, FAKHRI A, AGARWAL S, et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanofibers by hydrothermal method for removal of benzodiazepines(Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes[J]. *Journal of Molecular Liquids*,2017,249:1033-1038.

[29] VITTENETJ, ABOUSSAOUD W, MENDRET J, et al. Catalytic ozonation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the degradation of refractory organics in water[J]. *Applied Catalysis A: General*,2015,504:519-532.

[30] IKHLAO A, BROWN DR, KASPRZYK-HORDERN B. Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environment*,2012,123-124:94-106.

[31] DAI Q, WANG J, JIE Y, et al. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO<sub>2</sub> nanometer catalyst particles[J]. *Applied Catalysis B: Environment*,2014,144(2):686-693.

[32] ROSAL R, GONZALO MS, RODRIGUEZ A, et al. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>/SBA-15 in a fixed bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*,2010,165(3):806-812.

[33] GOMESJF, BEDNARCZYK K, GMUREK M, et al. Noble metal-TiO<sub>2</sub> supported catalysts for the catalytic ozonation of parabens mixtures[J]. *Process Safety and Environmental Protection*,2017,111:148-159.

[34] LIU ZQ, TUJ, WANG Q, et al. Catalytic ozonation of diethyl phthalate in aqueous solution using graphite supported zinc oxide[J]. *Separation & Purification Technology*,2018,200:51-58.

[35] SUI M, XING S, SHENG L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2012,227-228:227-236.

[36] LIAO M, CHEN J, LI L, et al. Effective degradation of nitrotoluenes in wastewater by heterogeneous catalytic ozonation in the presence of calcium oxide[J]. *AIP Conference Proceedings*,2017,1890(1):020008.

[37] BROSEUS R, VINCET S, ABOULFADL K, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment[J]. *Water Research*,2009,43(18):4707-4717.

[38] HUANG X, LI X, PAN B, et al. Self-enhanced ozonation of benzoic acid at acidic pHs[J]. *Water Research*,2015,73:9-16.

[39] ZHANG S, QUAN X, ZHENG J F, et al. Probing the interphase "HO zone" originated by carbon nanotube during catalytic ozonation[J]. *Water Research*,2017,122:86-95.

[40] WANG Q, DING F, ZHU N, et al. Determination of hydroxyl radical by capillary zone electrophoresis with amperometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*,2003,1016(1):123-128.

[41] WANG J, BAI Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*,2016,312:79-98.

[42] BAI Z, QI Y, WANG J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*,2016,300:169-176.

[43] HUANG Y, CUI C, ZHANG D, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon[J]. *Chemosphere*,2015,119:295-301.