

目 录 | CONTENTS

■ 卷首语

臭氧消毒杀菌技术再燃发展生机，拭目以待

■ 行业要闻

- 青岛国林环保科技股份有限公司投资建设“2.5万吨/年高品质晶体乙醛酸”项目 01
- 总投资30亿元！福建省重点项目龙净智慧环保产业园开工建设 02
- 意大利科研团队：臭氧救治新冠患者疗效显著，开始扩大临床范围 03

■ 市场纵横

- 污水处理行业发展趋势如何——2020年污水处理行业现状和未来发展前景分析 04

■ 技术交流

- 低温烟气脱硝技术研究与应用进展 06
- 臭氧发生器及臭氧系统标准解读 10
- 电解式臭氧发生器反应机理的探究 16
- 臭氧设备的故障与原因分析 22
- 臭氧在半导体CVD工艺上的应用 27

■ 信息发布

- GB28232-2020《臭氧消毒器卫生要求》 29

■ 科研文献

- 臭氧氧化法制备苯二酚的研究 36
- 臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的清洁生产工艺 40
- 臭氧氧化反应法制备1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 43
- 油酸臭氧氧化法制取壬二酸的研究 46

青岛国林环保科技股份有限公司 投资建设“2.5万吨/年高品质晶体乙醛酸”项目

□ 供稿: 青岛国林环保科技股份有限公司

5月22日, 据国林科技(300786.SZ)公布, 公司与新疆石河子经济技术开发区管理委员会经友好协商, 拟签署《投资协议》, 在石河子市投资建设“年产2.5万吨/年高品质晶体乙醛酸”项目并设立全资子公司新疆国林新材料有限公司(“国林新材料公司”, 暂定, 以工商登记为准)实施《投资协议》约定项目的建设、投资和运营。

项目总投资6亿元人民币, 分两期建设, 其中一期投资3.6亿元, 二期投资2.4亿元。其中固定资产投资4.9亿元, 流动资金1.1亿元。

该项目产品乙醛酸是一种重要的有机合成中间体, 在医药、化妆品、香料、精细化工等领域有广

泛应用, 可合成对羟基苯酞氨酸、口服青霉素、香兰素和(乙基)香兰素等, 近年来市场需求快速增长。

臭氧氧化顺酐法制取晶体乙醛酸项目凭借公司大型臭氧发生器电耗低、浓度高、反应速度快的技术优势, 公司大型VPSA系统为臭氧发生器系统提供高品质、稳定气源的技术优势, 以及项目拟建设地点顺酐原料及电力能源供应充足的便利条件, 通过本项目的建设实施以实现臭氧系统设备应用领域及产业的延伸。臭氧氧化顺酐法工艺在提升产品品质的同时大幅降低了产品成本, 提升了企业市场竞争力, 深化公司产品应用细分领域, 促进公司综合实力和业绩的提升。



总投资30亿元! 福建省重点项目龙净智慧环保产业园开工建设

□ 供稿: 福建龙净环保股份有限公司



战鼓擂响催征程, 项目建设战犹酣。5月18日上午, 福建省组织重大项目视频连线集中开工活动, 省委书记于伟国作动员讲话, 省长唐登杰主持。作为福建省重点项目——龙净智慧环保产业园于当日开工建设, 龙岩市副市长黄庆辉、新罗区副区长张春艳以及区直相关部门领导, 公司总裁罗如生、副总裁王焕章参加了现场开工仪式。

龙岩市委书记李建成通过视频汇报了龙岩重大项目开工情况, 并重点展示了龙净智慧环保产业园项目开工场面。他说, 龙净智慧环保产业园总投资30亿元, 是龙岩新兴产业领域退城入园的重大项目, 也是贯彻落实省委省政府战略部署、推进闽西南协同发展的一项重要内容。该项目规划建设高端智能制造、创新研发、技术实验、成果展示、国际交流、教育培训等“六大中心”, 建成后可实现年产钢结

构件20万吨、电源产品8500台套等关键产品, 项目的实施将助力龙净环保由百亿企业向国际化、智能化、现代化目标迈进, 有利于推动龙岩形成具有国际竞争力的智慧环保产业体系。

据悉, 此次活动是把统筹常态化疫情防控和经济社会发展工作抓紧抓实抓到位, 扎实做好“六稳”工作, 全面落实“六保”任务的实际行动, 既是近期各地各部门持续营造有利于创新创业创造的发展环境、进一步扩大内需、抓紧项目前期工作的集中展现, 也是政企通力合作、激发市场主体活力、充分调动民间投资积极性的集中呈现。

龙净智慧环保产业园作为龙岩数字化、智能化、现代化示范项目之一, 规划占地总面积约629亩, 分为三期开发, 公司将按照高起点、高标准的要求, 将其打造成龙岩乃至全国环保产业的靓丽名片。

意大利科研团队： 臭氧救治新冠患者疗效显著，开始扩大临床范围

□ 摘自：微信公众号 VOCs 前沿

欧联网6月5日电，据欧联通讯社报道，意大利臭氧治疗科学协会主席马里亚诺·弗朗西尼（Mariano Franzini）日前在国家众议院社会事务委员会举行的听证会上表示，迄今为止，已经有15家医院正在通过臭氧疗法医治新冠肺炎患者，临床记录均显示该治疗方法具有明显疗效，而且可以帮助加强药物作用，减少病毒对人体器官的损害。据报道，意大利乌迪内综合医院科研团队4月份最早证实臭氧疗法对新冠肺炎呼吸困难的患者疗效显著。经卫生主管部门批准，开始扩大临床试验范围，已有15家医院参与该项试验。

乌迪内综合医院重症科主任阿马托·德蒙特（Amato De Monte）介绍说，该治疗方法是将臭氧分三到四次注入血液。臭氧不仅是一种大气污染物，在医学上它也是有一种有广泛用途的化合物。臭氧由三个氧原子组成，一旦进入人体，将会被分解和产生治疗效果。该疗法不会对健康造成任何损害。

德蒙特表示，臭氧在治疗新冠肺炎当中的积极作用，目前还没有找到理论依据，但有一点很

清楚，臭氧疗法能够起到消炎作用。因为臭氧通过特定的生理过程与氧化应激对抗，而氧化应激是损害细胞和组织引发炎症的元凶之一。此外，臭氧的使用在医疗临床中应用广泛。诸如针对下肢血管性溃疡，常规标准治疗方案不能达到效果时，臭氧疗法的疗效却相当显著。

弗朗西尼向众议员们介绍说，通过15家医院的临床试验发现，臭氧具有抗病毒、抗菌和抗炎的效果，可以使病毒的糖蛋白部分溶解，使免疫系统的淋巴细胞增加一倍，使发炎率减少50%。

弗朗西尼表示，在临床试验中已经成功挽救了多名重症患者。对新冠病毒患者采用臭氧治疗方法，其特点在于经济实惠，每次治疗成本大约为15欧元。此外，该疗法不会引起过敏问题。

弗朗西尼指出，迄今为止，全球关于臭氧治疗方法的学术性论文，已经发表了1400多篇，其中包括该疗法用于其他疾病的研究。意大利研究人员认为，如果新冠肺炎患者在病情恶化以前接受臭氧治疗，其疗效更加明显，该疗法可以让患者在达到入院标准前，在家隔离期间进行治疗。

污水处理行业发展趋势如何 ——2020年污水处理行业现状和未来发展前景分析

□ 摘自：北极星水处理网

污水处理是为使污水达到排入某一水体或再次使用的水质要求对其进行净化的过程。污水处理被广泛应用于建筑、农业、交通、能源、石化、环保、城市景观、医疗、餐饮等各个领域，也越来越多地走进寻常百姓的日常生活。关于水污染的话题不断被提起，特别是地下水污染问题，浙江杭州、温州等地有农民或者企业家出资请环保局长下河游泳，以此来引起大家对水污染严重程度的关注，虽然各个环保局长都选择了沉默或者拒绝，但是民众环保意识的觉醒，对水污染的关切程度达到了空前。

污水超标排放处罚标准

（一）pH值大于5小于6或者大于9小于10、温度大于35度小于40度、其他项目超标程度不足10%的，责令限期整改，拒不整改或整改不到位的，依照《城市排水许可管理办法》第24条规定，处以10000元罚款。

（二）pH值小于等于5或者大于等于10、温度大于等于40度、其他项目超标程度超过10%的，责令限期整改；罚款数额按超标程度罚款基数乘以污水排放量系数确定，但最高罚款不得超过30000元。超标程度罚款基数及污水排放量系数表附后。

（三）同一排水户同时有2个及以上项目超标，

且均未达到《超标程度罚款基数及污水排放量系数表》规定的超标程度的，责令限期整改；罚款数额以10000元为基数乘以污水排放量系数确定。

（四）有下列情形之一的，可以依照《杭州市市政设施管理条例》第59条规定，给予吊销《排水许可证》处罚，责令其在7日内封堵排水口停止排污，逾期不封堵或继续排污的，由排污专项整治领导小组提请环保、工商部门依法处理，并采取强制封堵措施：

- 1、有2次以上被罚款记录，仍未能整改到位的；
- 2、超标排污达到三级以上程度，可以按规定要求整改而拒不整改或整改不到位，经警告无效的；
- 3、其他超标排污情节严重，需要给予吊销《排水许可证》处罚的。

污水处理行业发展趋势如何

据统计目前全国年排污量约为350亿立方米，但城市污水集中处理率仅为15%，全国超过80%的城市污水未经任何有效的收集处理就直接排放到附近的水体，使得原本具有泄洪和美化景观作用的河渠变成了天然污水渠。特别是在全国2200座县城与19200个建制镇中，污水排放量约占污水排放总量的一半以上，但这些中小城市（镇）的污水处

理能力都明显低于全国平均水平。

据统计，全国已建设城市污水处理厂 427 座，其中二级处理厂 282 座。这些污水处理厂的建设，极大地提高了城市污水的处理水平，但处理量的增加仍远远滞后于污水排放量的增长，两者之间的差距还有进一步拉大的趋势。即便按 98 年资料，我国城市污水的处理率也仅为 15.8%，西方发达国家如美国早在 1980 年就已达到了 70%。

2020 年污水理行业现状和未来发展前景分析

2018 年，全国农村污水排放量大约为 230 亿吨，仍在持续增加，同比增长 7.5%。农村污水污染已成为农村环境污染的主要表现，对农村地区的水体、土地等自然环境产生严重影响，为确保农村水源安全和农民身体健康，农村污水治理刻不容缓。

《全国农村环境综合整治“十三五”规划》提出，到 2020 年我国农村污水处理率要达到 30% 以上，农村污水处理市场将迎来历史性发展机遇。2018 年，农村污水处理行业大约形成了 614 亿元产值，预计到 2024 年产值将达到 1400 亿元。我国农村污水治理在 2020 年产值将达到 844 亿元，处理率为 30%；2035 年产值将达到 1305 亿元，处理率为 58%。

中国人均水资源仅为全球平均水平的四分之一，是人均水资源较为匮乏的国家。并且，我国水资源分布不均，呈现“东丰西乏，南多北少”的态势。截至 2018 年底，我国水资源总量 27960 亿立方米，人均水资源为 2004 立方米/人，仅为世界平均水平的 1/4。

我国 90% 以上的人口居住在黑河 - 腾冲线以东约 35% 的国土面积上，人口分布的不均衡加剧了区域间人均水资源量的分化。目前，全国三分之二的城市处于缺水状态，140 座城市处于严重缺水状态。按照国际公认标准，中国有 12 个省、区人均水资源量低于重度缺水线，有 8 个省、区（天津、

宁夏、北京、山东、上海、河北、河南、山西）人均水资源量低于 500 立方米，为极度缺水地区。中国属于季风气候，水资源时空分布不均匀，南北自然环境差异大，其中华北地区人均水资源不到 500 立方米。

目前，工业废水处理行业的企业数量较多，但大部分企业规模偏小，CR10（前 10 家份额）低于 10%，未来随着行业的发展，行业集中度有望提高。

近年来，中国城镇污水处理厂数量、处理能力快速增长。截至 2017 年，中国累计建成城镇污水处理厂 4119 座，污水处理能力达 1.82 亿吨/日，预计到 2020 年中国城镇污水处理能力有望达到 2.05 亿吨/日。

目前，中国仍有 70% 以上的建制镇、90% 以上的乡、80% 的行政村尚未进行生活污水处理，存在巨大的提升空间，但农村污水处理能力年复合增速 8% 左右，推进速度较慢。

中国污水处理目标

假设 2020 年完成“十三五”规划目标，2021-2025 年分别同比增 3.3%-2.9%，得 2025 年处理能力达 2.20 亿吨/日，即“十四五”新增 3, 120 万吨/日污水处理能力，大于“十三五”新增 2, 856 万吨/日的目标；而 2025 年的污水处理能力 2.20 亿吨/日，与 2025 年供水能力的比值仅为 69.5%（考虑污水规划设计规模约为供水规模/日变化系数 * 0.9，日变化系数一般取 1.2-1.3，则污水规划比例大概为 69.2%-75%，故 2025 年污水处理能力预计值较为合理），比值偏低，仍具备一定的提升空间。按提升与供水管网的长度比值进行假设，“十四五”新增长度达 23.0 万公里，较“十三五”的 21.7 万公里增 5.8%；反算每年的增速水平处于合理区间，且与当前污水管网建设不足的现状相符合。

低温烟气脱硝技术研究与应用进展

□ 李明玉 暨南大学环境学院

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。本期我们分享给大家的是暨南大学李明玉教授和青岛国林环保科技股份有限公司王承宝总工的授课课件。

2019 中国环保机械行业协会臭氧专委会年会暨臭氧技术论坛

低温烟气脱硝技术研究与应用进展

李明玉 博士 教授

1 大气污染防治背景

1.1 大气污染物、来源与环境问题

大气污染物：**二氧化硫、氮氧化物、烟尘和 VOCs 等。**
 污染物来源：化石和生物质燃料燃烧过程排放的**烟气等。**
 涉及行业：火电、水泥、钢铁、玻璃、陶瓷、化工、轻工、垃圾焚烧、有色冶金、交通，等等。
 环境问题：雾霾、灰霾和 PM2.5 严重，大气环境保护工作，仍然任重道远。

主要内容

- 1 大气污染防治背景
- 2 低温烟气脱硝涉及行业
- 3 烟气脱硝方法及问题
- 4 低温烟气氧化脱硝
- 5 ECO 低温烟气脱硝新技术开发

1 大气污染防治背景

1.2 烟气治理现状及问题

- (1) 烟气脱硫：各种脱硫技术已很成熟且高效
- (2) 烟气除尘：各种除尘技术也很成熟且高效
- (3) 烟气脱硝：高温烟气脱硝技术成熟，但效率低
 中温烟气脱硝技术成熟，且效率高
低温烟气脱硝技术不成熟，急需发展。

2 低温烟气脱硝涉及行业

- 2.1 低温烟气：烟气温度小于200度
- 2.2 涉及领域：工业窑炉和锅炉
- 2.3 相关行业：钢铁、建材、热电等许多行业。

钢铁：烧结机和球团低温烟气，130-150度；
 建材：砖瓦窑和耐火材料窑炉低温烟气，小于100度；
 小型锅炉：燃气、燃生物质锅炉，100-200度之间；
 大型锅炉：低负荷运转时低温烟气；
 其他工业窑炉等。

2 低温烟气脱硝涉及行业

砖瓦窑生产工艺流程及污染排放

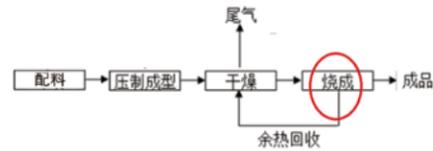


图1 生产工艺流程与产排污

环保方面：二氧化硫、氮氧化物、粉尘等

2 低温烟气脱硝涉及行业

建材行业：以砖瓦窑炉烟气为例

- (1) 砖瓦建材行业：能耗高和污染重的问题
- (2) 污染综合治理现状：
氮氧化物、二氧化硫、粉尘等污染物现状与排放标准GB29620-2013
200, 300, 30; 150, 100, 20
- (3) 污染综合治理趋势：
超低排放：氮氧化物50、二氧化硫35、粉尘10

2 低温烟气脱硝涉及行业

钢铁行业：以烧结矿生产为例

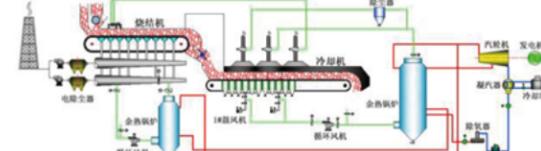
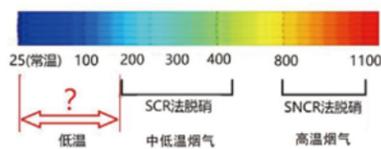


图2 烧结机流程及余热回收

环保方面：二氧化硫、氮氧化物、粉尘等

3 烟气脱硝方法与问题

3.1 烟气脱硝方法



3 烟气脱硝方法与问题

3.2 低温烟气脱硝

- (1) 特点：涉及行业多，范围广，治理难度大；
- (2) 方法：烟气再热SCR法、活性炭吸附法、氧化吸收法；
- (3) 问题：与常规SCR和SNCR法相比，普遍存在运行成本较高的问题。

3 烟气脱硝方法与问题

3.3 脱硝方法对比

以180平方烧结烟气脱硝技术为案例

项目	臭氧氧化法	烟气再热SCR法	活性炭吸附法
建设内容	臭氧发生器+改造脱硝塔	升温换热+SCR塔	新建吸附装置
投资/万元	4000	8000	15000
运行费用/吨矿	10-15	大于20	大于20
备注	(1)有硝酸盐废水需处理; (2)操作管理便捷	(1)有危废催化剂需处置; (2)烟气预处理严格	(1)同时脱硫脱硝 (2)有稀硫酸副产 (3)运行管理要求高;

4.1 低温氧化脱硝方法对比

以180平方烧结烟气脱硝技术为案例

方法	建设内容	投资费用	药剂费用	废水
臭氧法	臭氧装置	4000	12	硝酸盐
氯酸盐法	喷射装置	500	20	废水复杂
高锰酸盐法	吸收塔	500	30	废水复杂
双氧水法	吸收塔	500	---	---

4 低温烟气氧化脱硝

4.3 臭氧脱硝中应注意的问题

- (1) 烟囱冒黄烟问题、原因及解决方案
- (2) 臭氧逃逸及解决方案
- (3) 臭氧脱硝中二氧化硫干扰
- (4) 臭氧脱硝的反应温度
- (5) 臭氧脱硝的反应时间

4 低温烟气氧化脱硝

4.5 臭氧脱硝中硝酸盐和亚硝酸盐

- (1) 资源化回收利用
- (2) 液相催化还原脱氮
- (3) 反硝化脱氮

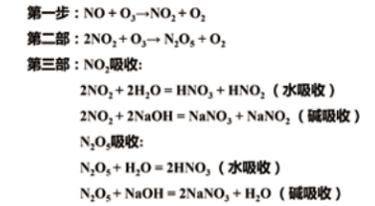
4 工业窑炉低温烟气脱硝

4.7 高锰酸盐氧化脱硝

- (1) 高锰酸盐脱硝有点
 - 1) 氧化脱硝反应快
 - 2) 脱硝效率很高
- (2) 高锰酸盐脱硝问题
 - (1) 氧化剂昂贵、运行费用很高
 - (2) 产生大量二氧化锰，堵塞管道，废渣二次污染

4 低温烟气氧化脱硝

4.2 臭氧氧化脱硝机理



分解： $2HNO_2 = NO_2 + NO + H_2O$ (酸性条件下)

4 低温烟气氧化脱硝

4.4 臭氧脱硝运行成本核算

- (1) 液氧市场价
- (2) 自制氧气电耗与人工 (约0.4元/公斤)
- (3) 氧气利用率 (约10%)
- (4) 制备臭氧电耗 (电流效率偏低)
- (5) 脱硝臭氧单耗 (NO₂和N₂O₅, 摩尔比1.0~1.5)

(整体而言，运行成本偏高，但切实可行)

4 低温烟气氧化脱硝

4.6 氯系氧化物脱硝

- (1) 次氯酸钠氧化
- (2) 亚氯酸钠氧化
- (4) 氯系氧化物脱硝中的问题
 - (1) 氧化剂昂贵、运行费用很高
 - (2) 产生大量氯化钠副产物，二次污染问题很大

5 ECO低温烟气脱硝新技术开发

5.1 电催化氧化(ECO)低温烟气脱硝

5.1.1 原有单一氧化还原脱硝问题：

氧化剂 一次性使用
 还原剂 络合剂
 产生大量废液

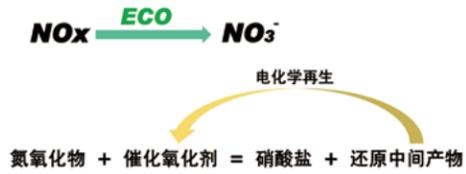
运行成本高
二次污染重

氧化剂 一次性使用
 还原剂 络合剂
 产生大量废液

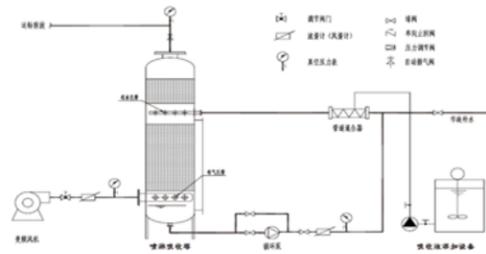
以臭氧氧化成本为例：脱除每公斤NO_x约耗电10-15元。(电流效率低，导致成本高)

5 ECO低温烟气脱硝新技术开发

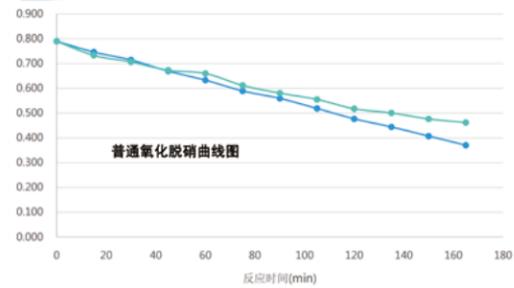
5.1.2 电催化氧化(ECO)低温烟气脱硝原理



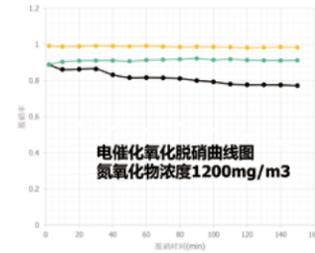
5.1.3 ECO脱硝工艺流程



5.1.4 ECO脱硝效率



5.1.4 ECO脱硝效率



5.1.5 ECO脱硝优缺点分析

优点:

- (1) ECO可实现低温烟气脱硝, 脱硝产物是硝酸盐, 实现硝态氮回收
- (2) ECO法电流效率高, 是臭氧氧化脱硝运行成本约1/3-1/5
- (3) ECO法中催化氧化剂可循环使用, 无二次污染。

缺点或不足:

- (1) ECO目前仅完成小试, 后续需中试和产业化。



臭氧发生器及臭氧系统标准解读

王承宝 青岛国林环保科技有限公司



汇报提纲

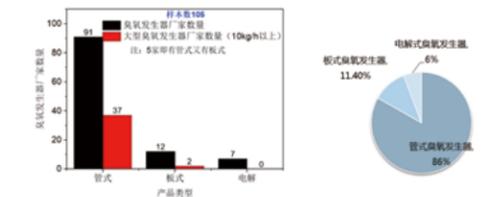
- 1 行业概况
- 2 臭氧发生器概况
- 3 臭氧发生器标准介绍及条款解读
- 4 臭氧发生器标准体系及建设

1 行业概况——综合状况

- 臭氧已广泛应用于饮用水处理、污水处理、烟气脱硝、纸浆漂白、中间体合成、纺织染色、香料合成、废旧轮胎处理、疾病治疗、仓储运输等领域
- 进入21世纪后, 我国大型臭氧设备制造技术快速发展, 大型臭氧发生器制造及应用持续突破, 各类产品逐步提升到国际先进水平
- 臭氧-活性炭深度处理技术是目前国内广泛应用的饮用水深度处理技术之一, 处理水量超过了3500万m³/d以上, 装备臭氧发生器超3000kg/h, 预计到2020年40%的地表水厂采用臭氧-活性炭深度处理工艺, 臭氧发生器是支撑深度处理工艺的关键设备, 2018年中国市场臭氧发生器市场规模约18.05亿元
- 近三年我国每年新增臭氧量规模约2万kg/h, 臭氧发生与应用已经达到历史最高的水平与规模, 中国臭氧市场成为世界上最大的臭氧市场, 但近年新增大型臭氧大部分是用于烟气脱硝处理

1 行业概况——国内生产状况

- “十三五”“水专项”课题调研国内厂家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, 管式结构做大型臭氧发生器比较容易, 对板式及电解的本身结构实现做大型臭氧发生器比较难, 因此板式和电解式臭氧发生器主要针对小型臭氧发生器。



1 行业概况——国内生产状况

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。

省份	生产厂家数量
山东	40
广东	10
江苏	21
北京	20
上海	13
湖北	8
浙江	3
天津	3
辽宁	1
福建	1
吉林	1
河南	1
河北	1
安徽	1

1 行业概况——供需状况及未来需求预测

我国生活用水量逐年增长，截至2018年末，生活用水量已达850亿立方米。根据国家环保总局环境规划院、国家信息中心《2008-2020年中国经济形势分析与预测》，2020年，我国生活用水量将达到949亿立方米。

目前采用臭氧-生物活性炭深度处理工艺的水厂处理水量超过了2000万m³/d以上，装备臭氧发生器超过3000kg/h。如果按2020年预计的949亿m³用水量、每立方方投加3mg/L臭氧、30%备用量计算，共需要臭氧发生器42250kg/h。按每千克臭氧系统设备平均价格约12万元计算，产值高达50.7亿元。

年份	总容量 (kg/h)
2012	739
2013	750
2014	766
2015	793
2016	821
2017	838
2018	850
2019	859
2020	949

2 臭氧发生器概况——设备问题及需求

- 进一步研究臭氧发生器核心器件关键技术，形成具有自主知识产权的核心技术和产品，提高国产化率
- 进一步通过优化设计、配置，实现系列臭氧发生器的系列化制造，提高臭氧发生器及配套产品的国产化率。根据不同细分市场对臭氧装备的需求规格多样化特点，研究不同系列产品的参数设计、匹配问题
- 解决制约成套化、规模化、产业化应用核心问题，提供臭氧系统应用解决方案解决臭氧设备的成套化、规模化、产业化问题
- 针对已有技术及产品的全面评估、反复验证，对于发现的问题进行持续改进及提升，逐步实现相关产品及系统设备标准化

2 臭氧发生器概况——调研总体结果

“十三五”“水专项”臭氧发生器及应用调研结果

■ 调研结论（注：按主流厂家为代表）

- 技术先进性**：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。在实际运行数据方面已优于进口设备。但国产设备在高端领域应用、在更高的产品技术指标层面仍然相当困难。实际上国产设备在各应用领域中的更高技术指标是牺牲性单位放电面积的产率来达到的，同等规格的设相比进口设备的体积大很多。
- 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，主要表现为放电管、电源、配套仪表故障率较高。
- 性能稳定性**：进口设备整体具有优良的稳定性较高，1年内臭氧产率/浓度无明显衰减，国产臭氧发生器整体的稳定性也达到了较好的水平。

2 臭氧发生器概况——臭氧系统组成

- 臭氧发生器
- 气源装置
- 臭氧投加装置
- 尾气处理装置
- 冷却装置
- 仪器仪表
- 自动控制装置

2 臭氧发生器概况——臭氧发生器

- 人工产生臭氧的装置统称臭氧发生器
- 介质阻挡放电法（或无声放电式）、沿面放电法、电解法、紫外法等
- 介质阻挡放电型臭氧发生器是氧气或含有氧气的气体通过介质阻挡放电产生臭氧的装置，由臭氧电源、臭氧发生室、冷却装置、仪器仪表等组成
- 臭氧电源是为臭氧物理论合成提供高压和能源的电气装置，主要包含整流、逆变、升压单元及电源控制系统
- 臭氧发生室是由单组或多组臭氧发生单元组成的装置，是氧气通过高压电晕放电转化为臭氧的场所
- 臭氧发生器是臭氧系统最核心的装置，与气源装置、接触反应装置、尾气处理装置、检测控制仪表等共同组成一套完善的臭氧系统

2 调研介绍——调研成果

“十三五”“水专项”臭氧发生器及应用调研结果

■ 调研结论（注：按主流厂家为代表）

- 经济适用性**：国产设备在设备投资方面有显著优势，仅为进口设备的1/2左右；在运行费用方面，国产设备一般具有更低的电耗、也略优于进口设备；在维护管理费用方面，因为人力成本低、响应时间短、零配件价格有绝对优势，国产设备较进口设备有显著优势。
- 国际竞争力**：国产设备广泛应用于国内各领域，进口设备仅在市政自来水、市政污水等高端领域有较大应用。我国臭氧设备虽然价格较低，但出口比例整体较小，国际竞争力较弱。

3 臭氧发生器标准介绍及条款解读

臭氧发生器系统应用：工程设计 → 工程实施 → 运行参数检测及性能验证

臭氧系统设备集成、在线检测与远程诊断控制技术

大型臭氧发生器系列产品研制技术

大型臭氧发生器核心技术

2 臭氧发生器概况——主要技术性能指标

臭氧发生器主要技术参数包括臭氧产量、臭氧浓度、臭氧电耗等

- 臭氧产量 (率) ozone production rate**
臭氧发生器单位时间产生的臭氧量， $\text{臭氧产量} = \text{臭氧浓度} \times \text{工作气量}$
产品规格：10g-100kg/h
- 臭氧浓度 ozone concentration**
臭氧发生器出气中的臭氧含量，采用标准状态下的体积/质量浓度，或质量/质量浓度用碘量法（化学法，作为仲裁方法）或紫外吸收法（仪器法）测定臭氧浓度
经济浓度：氧气7-12wt% (102-179mg/L)，空气2.3-3.1wt% (25-40mg/L)
- 臭氧电耗 specific power consumption of ozone**
产生1kg臭氧消耗的电能， $\text{臭氧电耗} = \text{有功功率} \div \text{臭氧产量}$
经济电耗：氧气源7-11kWh/kgO₃，空气源13-17kWh/kgO₃
臭氧发生器的主要性能指标和国外产品已经没有本质的区别
注：标准状态：在温度t=273.15K (0℃)，压力P=101.325 kPa (标准大气压) 时的气体状态
实际温度、压力与标准状态不同时，气体的体积流量值应进行修正。

2 臭氧发生器概况——主要技术性能指标

- 1) 臭氧发生器所需气源种类、成分、露点、洁净度的要求，工作压力及允许最大压力、额定发生量时的标准体积流量。
- 2) 臭氧发生器的冷却方式，额定功率工作时的冷却条件：风冷时的最高环境温度；水冷时的允许入口最高温度；臭氧发生器冷却水输出端体积流量；冷却水允许最大压力；冷却水质要求。
- 3) 臭氧产量的调节控制范围及调节性能。
- 4) 电气参数：
 - (1) 电源相数、频率、电压、电流、有功功率及功率因数。
 - (2) 臭氧发生器的最大工作电压有效值、工作效率。
 - (3) 绝缘、接地、防护。
- 5) 臭氧接触时间、投加方法、投加效率。
- 6) 尾气破坏的方式、效率。
- 7) 各设备主要尺寸、设备安装、操作、检修所需空间。
- 8) 工作状态下的设备重量，非工作状态下的设备重量。

3 臭氧发生器标准介绍及条款解读

- 国内相关标准规范主要有：
 - 《水处理用臭氧发生器》CJ/T322-2010
 - 《水处理用臭氧发生器技术要求》GB/T 37894-2019
 - 《臭氧消毒器卫生要求》GB23282-2020
 - 《臭氧发生器》HJ/T264-2006
 - 《室外给水设计标准》GB50013-2018
- 国外臭氧技术标准规范主要有：
 - 德国DIN19627-2018 Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung (《用于水处理的臭氧发生器》)
 - 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》)

3 臭氧发生器标准介绍及条款解读

- (1) 《水处理用臭氧发生器》CJ/T322-2010
 - 由国家住房和城乡建设部标准定额司提出、国家住房和城乡建设部给排水产品标准化技术委员会归口，由国家住房和城乡建设部发布，是对标准《臭氧发生器》CJ/T 3028.1-1994和《臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量》CJ/T 3028.2-1994的修订。
 - 规定了水处理用臭氧发生器的分类和规格、结构和材料、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存；适用于生活饮用水、再生水、污水处理用的臭氧发生器，化工氧化、造纸漂白及食品工业消毒杀菌等应用的臭氧发生器可参照执行。
 - 是专门针对水处理用臭氧发生器设计、生产及检验的标准，参考了国际标准，并实现了与国际标准接轨，自实施以来对于规范臭氧发生器的设计、制造、检验、验收等，起到了积极的推动作用，但限于当时行业的整体产品技术水平，该标准在技术指标、结构、安全、电源装置、谐波治理、噪声控制等方面已整体落后于目前的技术发展。

4 臭氧发生器标准体系及建设

《给水处理臭氧系统应用规程》情况

- 国家“十三五”水体污染控制与治理科技重大专项“城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准化”课题
- 臭氧发生器的产品标准不能解决臭氧产品在工程应用中的选型设计、工程配套、系统集成、建设运营等问题。由于缺乏相应的标准，不同的臭氧设备提供的设备配置、工艺参数会有较大差异，对工程设计方、建设方等的选择影响较大，并可能导致工程达标效果受到一定影响
- 水处理臭氧技术及应用不仅仅是臭氧发生器的问题，还包括气源系统、冷却水系统、臭氧投加设备、尾气破坏设备、自动化控制系统、系统设备优化选型及系统集成等。工程应用中，还需要根据不同的水质及变化、不同的处理水量及变化、不同臭氧的应用目的，来选择适当的工艺及相应规格的设备，并根据工程现场的实际条件、水气电等公用工程消耗的实际价格做出优化设计
- 通过中国环保机械行业协会立项，编制团体标准。

4 臭氧发生器标准体系及建设

《给水处理臭氧系统应用规程》情况

中国环保机械行业协会

- 2019年8月15日，在中国环保机械行业协会举行开题立项会议
- 2019年8月9日，在山东省城市给排水水质监测中心召开专家审查咨询会
- 2019年9月20日，在青岛国林环保科技有限公司召开第一次工作会议及编制小组讨论会
- 2019年已基本完成标准各流程，待协会审查

4 臭氧发生器标准体系及建设

《给水处理臭氧系统应用规程》情况

主编单位：青岛国林环保科技有限公司

参编单位：山东省城市供水水质监测中心、中国市政工程华北设计研究院有限公司、中国市政工程中南设计研究院有限公司、南昌水务、济南水务集团有限公司、昆山市水务集团有限公司、山东省美莱工程技术有限公司、江苏康尔美莱有限公司、济南五环环保科技有限公司

4 臭氧发生器标准体系及建设

《给水处理臭氧系统检测评估技术规程》情况

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，臭氧产量甚至达到20%以上；臭氧浓度衰减值、臭氧放电管击穿率各厂家水平差距较大。
- 臭氧发生器运行效果与额定技术指标有差距，实际效果待评估。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。企业自行委托机构开展臭氧发生器关键性能指标的检测，检测结果缺乏公信力。

迫切需要结合我国供水行业臭氧发生器的需求和发展现状，形成臭氧系统检测评估标准，促进臭氧系统设备及水处理应用市场的健康发展。

4 臭氧发生器标准体系及建设

《给水处理臭氧系统检测评估技术规程》情况—任务来源

国家“十三五”水体污染控制与治理科技重大专项“城镇供水系统关键材料设备评估验证及标准化”课题

立项批复文件《中国质量检验协会关于下达臭氧系统设备检测评估技术规程团体标准制定计划的通知》（中检办发[2019]149号）




4 臭氧发生器标准体系及建设

《给水处理臭氧系统应用规程》情况

牵头单位：山东省城市给排水水质监测中心、青岛国林环保科技有限公司

参编单位：中国市政中南设计研究院、上海水业设计工程有限公司、济南水务集团有限公司、昆山市自来水集团有限公司和南昌大学

规定了给水处理用臭氧系统检测及评估的范围的基本规定、检测评估技术要求、检测评估方法、检测评估规则、检测评估结论。适用于给水处理用臭氧系统的现场检测评估。

电解式臭氧发生器反应机理的探究

□ 胡汉秋 青岛国林环保科技有限公司

1 臭氧的简介

1.1 臭氧的性质

1.1.1 臭氧的物理性质

在液态和固态时，臭氧呈不透明的蓝黑色，在常温常压下，较低浓度的臭氧是无色气体，当浓度达到15%时，呈现出淡蓝色。臭氧微量时有“清新”味，浓度高时有强烈的漂白粉味。标态下，臭氧溶解度为0.168g/L，比氧气大10倍左右，溶解系数为0.32，密度为2.143g/ml，熔点为-192.5℃，沸点为-111.9℃（101.325KPa）。臭氧能吸收大部分短波光线，在可见光谱区的最大吸收波长范围是560-620nm，在紫外光谱区为220-330nm。由于臭氧不稳定、易分解，分解时放出大量热量，当其含量在25%以上时，很容易爆炸（有资料称含量在20%以上时即容易爆炸）。但在经济运行条件下的臭氧发生器的臭氧浓度一般为10%左右，并没有达到爆炸限值，因此在臭氧应用较长历史过程中，还没有一例爆炸的事例。

1.1.2 臭氧的化学性质

臭氧是一种强氧化剂，它是氧的同素异形体，其三个原子呈三角形排列。臭氧在水溶液中的半衰期为15-40min，其分解主要是因其强氧化性，而不是简单的自身分解。分解产物主要是分子态氧和具有高度活性的自由基。臭氧能同除金、铂外的所

有金属发生反应，能氧化许多有机物，极易与-SH、=S、-NH₂、=NH、-OH（酚）和-CHO等反应。

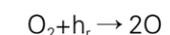
1.2 臭氧的主要产生方法

1.2.1 放射化学法

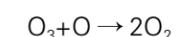
放射化学法是利用各种放射源核辐射等将气态分子离解进而生成臭氧。放射化学法主要有两种，一种是将裂变产物与氧接触，由裂变产生的能量将氧气分解，经热碰撞产生臭氧。二是通过辐射产成臭氧。放射化学法安全性差，方式源成本高，只适用于某些特殊情况，不适合于工业大量生产^[1]。

1.2.2 紫外线照射法

紫外线照射法是利用紫外线照射干燥氧气，将一部分氧分子离解成氧原子，然后氧原子在同氧分子发生反应形成臭氧。其中的反应过程为：



其中M为气体中的其他气体分子。同时还会发生反应：

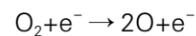


从上述反应可以看出，在紫外线照射氧气的过程中，既有合成臭氧的反应，也有分解臭氧的反应，这是因为紫外线中不同的波长会决定产生不同的反应，而臭氧产生的紫外最佳波长为185nm。但是现在市面上的紫外灯并没有纯净的185nm波长，

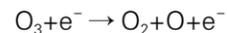
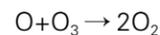
因此，臭氧的产量取决于产生臭氧的波长与分解臭氧的波长的比值加上臭氧自身的分解率。用紫外线照射法产生臭氧能耗高，产生臭氧的浓度低，但重复性好，对温湿度不敏感的优势，可以通过调节紫外灯的波长来控制臭氧的产量，适用于空间消毒、杀菌、除臭以及实验室等方向^[2]。

1.2.3 介质阻挡放电法

介质阻挡放电法通过交变高压电场产生电晕，电晕区中有自由高能电子，当含氧气体通过电晕放电区时氧分子会在高速电子流的轰击下被离解成氧原子，然后氧原子与氧气分子经碰撞形成臭氧分子。其中的反应过程如下：



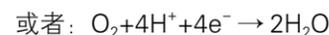
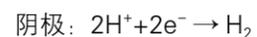
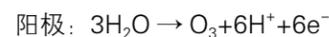
其中 M 为气体中的其它气体分子，同时氧原子和电子也会和臭氧发生反应形成氧气，反应式为：



介质阻挡放电法具有产生臭氧量大，能耗相对较低等优点，在工业上被广泛的应用。但是其对原料气体不管是空气还是氧气都必须经过严格的干燥，所以要配备干燥装置和冷却系统，设备体积过大，移动不便且维护麻烦。另外如果用空气作为介质阻挡放电法的原料气，其中的氮气会在放电离子的作用下反应生成有致癌作用的氮氧化物(NO_x)^[3]。

1.2.4 电解法

电解法产生臭氧是利用直流电源电解含氧电解质。目前大多采用固态聚合物电解质 SPE 与氧化催化电极形成的复合膜电极电解水产生臭氧技术。其中的电极反应为：



用固态聚合物电解质代替传统的液态电解质可以大大增加电解反应的比表面积，用这种电解技术来产生臭氧可以获得很高的臭氧浓度，并且产物纯净不会产生氮氧化物之类的有害物质。

电化学产生臭氧技术是在外加直流电源的作用下，通过电极反应将水分解成氧气分子和氧原子，氧气分子和氧原子再经碰撞作用产生臭氧。电化学产生臭氧的具体过程其实十分复杂，一般认为由电极表面的氧气分子和氧原子之间产生的有效碰撞而产生臭氧，如果电极表面能更好的吸附氧气分子和氧原子，那自然会给它们带来更多的碰撞机会，使得产生臭氧的效率更高。

1.3 电解法产生臭氧的应用前景

电解法产生臭氧，具有设备简单、体积小、移动方便、操作简便、安全性好、电流效率高、不会产生二次污染等优点，使其有巨大的市场潜力。

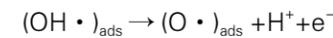
我国在近些年越来越关注农村生活饮用水的问题，农村饮用水系统规模小，数量多，分布散等特点，传统水处理消毒的方案不太适合农村饮用水要求。而利用电解法制备的臭氧水处理设备具有操作简单、占地面积小、产生臭氧浓度高、无二次污染、对污染物处理效果好等优点，完全可以较好的满足农村现阶段饮用水的处理问题。

医用臭氧行业，如皮肤病、炎症、椎间盘突出等方面的治疗，因为其特殊的使用环境，对臭氧的纯度要求特别高，而电解法产生的臭氧浓度高达 20%–28%，且除氧气外无其他杂质含量，分解后的产物只有氧，也无二次污染。因此未来的医用所使用的臭氧来源会慢慢被电解法产生的臭氧占据。

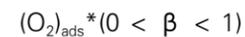
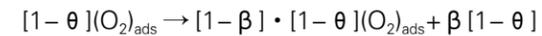
2 电解法，氧气、臭氧产生机理

有研究者对电极表面吸附的离子与臭氧产生的电流效率之间的电化学动力学过程关系进行了较为全面的描述。

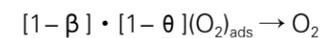
电化学动力学控制步骤：



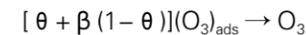
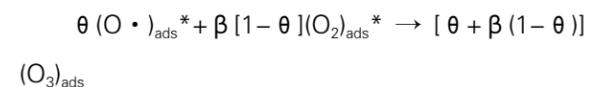
化学效率控制步骤：



氧气生成反应 (OER) :



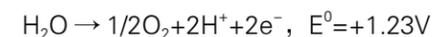
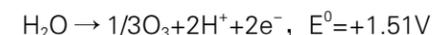
臭氧生成反应 (EOP) :



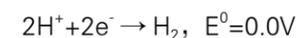
注：θ 和 β 代表氧原子和氧气分子在电极表面的覆盖度，θ* 和 β* 代表生成臭氧的氧原子和氧气分子在电极表面的覆盖度。

固体聚合物电解质产生臭氧技术是用蒸馏水作电解液通过膜电极发生电化学反应制作臭氧，电解反应过程可分为阳极反应和阴极反应，分别由下面反应组成：

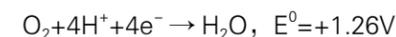
阳极反应：



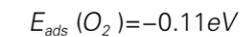
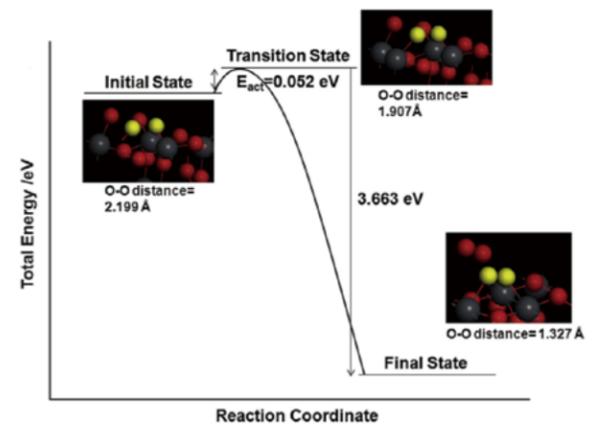
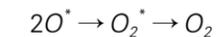
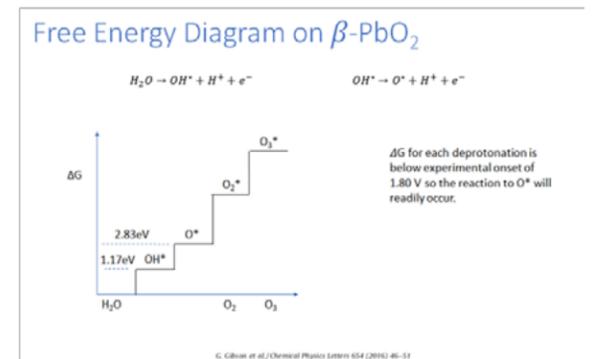
阴极反应：



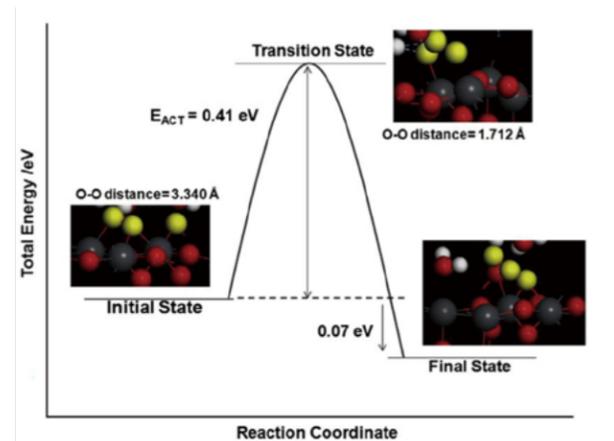
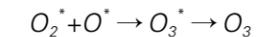
或



在外加电源的作用下，阳极发生氧化反应，水被离解为臭氧、氢离子和电子，其中臭氧以气体的形式扩散出来，氢离子以水合的形式透过固体聚合物电解质膜达到阴极，电子从外电路到阴极，并在阴极与氢离子结合反应生成氢气^[4-7]。

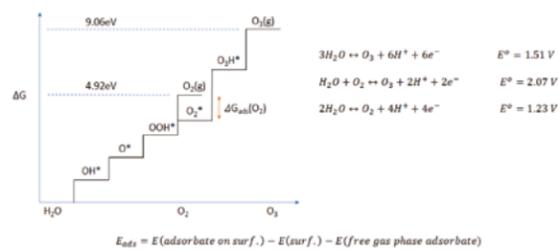


气相的吸附较弱，液相的吸附更稳定 (-0.4eV)，但只有一小部分 ~10% 的吸附足以形成 O₃

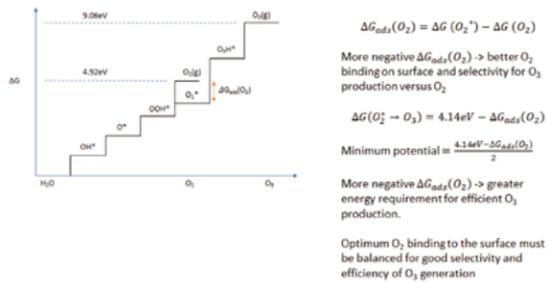


O₃ 形成所需的过高电位。

Free Energy Diagram



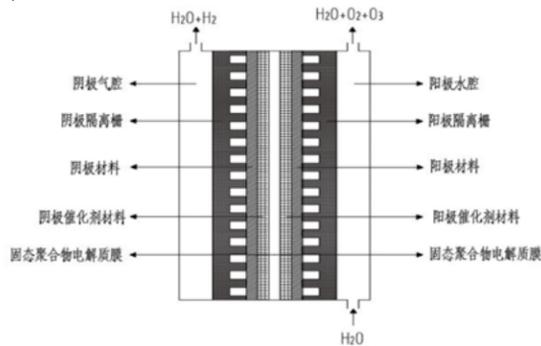
Selectivity vs Efficiency



3 电解式臭氧发生器

3.1 电解室结构

电解式臭氧发生器的电解室结构简图如图一所示：



图一：电解式臭氧发生器的组成结构简图

利用固体聚合物电解质发生电化学反应产生臭氧的技术核心就是固态聚合物电解质膜电极组件（SPE 复合膜电极）。SPE 复合膜电极主要由三部分组成，即固体聚合物电解质膜（SPE 膜），阳极催化剂材料，阴极催化剂材料。这三部分材料的选择在很大程度上决定了 SPE 复合膜电极电化学生成臭氧的反应进程和产生效果。

在生产 SPE 膜方面，美国、日本、加拿大的几家公司都有不错的产品，中国也有一些公司在生产，但是性能相比较还是存在较大差距，现在被使用得最广泛的还是美国杜邦公司研发的全氟磺酸离子交换膜（Nafion 膜）。

SPE 膜具有强酸性（相当于 20% 的硫酸溶液），在电解水的反应过程中会产生很高的界面酸浓度，而大多数金属在高阳极电位和低 PH 至的情况下会发生溶解或者钝化，因此必须采用具有高析氧过电位和在电解液中耐酸性强稳定性好的物质作为阳极催化材料。目前的阳极催化材料仅限于铂及其贵金属合金、高氧化态的导电氧化物、玻璃碳等^[8, 9]。

阴极催化材料与阳极相比选择范围要多，电解反应时，阴极具有保护作用，不会再负电位下发生氧化，即使在强腐蚀性的环境中，也不至于引起严重的腐蚀问题。目前应用的阴极催化材料有铂、碳、镀铂金属、镍或钛等。

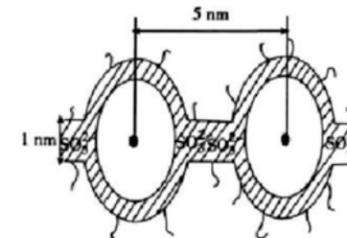
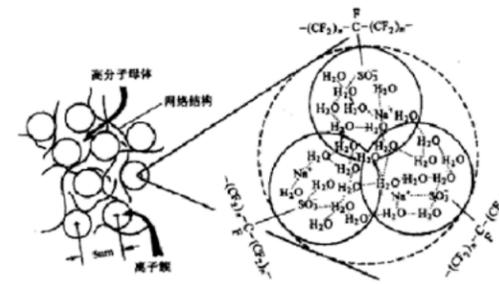
这样整个装置就有以下优点：

- (1) 整个装置体积变小、质轻、便于携带
- (2) 使用方便，操作简单。
- (3) 电解室结构简单，塑料部件少，散热性良好。

3.1.1 SPE 膜工作原理

SPE 膜其微观结构随膜的母体和加工工艺变化而不同，目前普遍用“离子簇网络模型理论”来描述离子膜节及其传质关系。以全氟磺酸离子膜工作原理为例，离子膜微观结构示意图如图二所示。网络模型理论认为：离子交换膜主要由高分子母体，即输水的碳氟主链区（Hydrophobic Region）、离子链（Ionic Cluster）和离子簇间形成的网络结构构成，离子簇之间的间距一般在 5nm 左右，各离子簇间形成网络结构是膜内离子和水分子迁移的唯一通道。由于离子簇周壁带有负电荷的固定离子，而各离子簇之间的通道短而窄，因而对于带负电且

水合半径较大的 OH⁻ 离子的迁移力远远大于 H⁺，这也是离子膜具有选择透过性原因。显然，离子簇内离子的多少及其状态和网络通道的长短及宽窄将影响离子膜的性能^[10, 14]。



图二：全氟磺酸型质子交换膜微观结构示意图

3.1.2 SPE 复合膜电极

SPE 复合膜电极是一种电催化剂和膜材料复合而成的新型材料。它以 SPE 膜为基膜，在其两侧通过涂敷或者镀制电催化剂而制成。该电极为电解式臭氧发生器产生臭氧的技术核心，它决定着电解槽的性能和使用寿命。

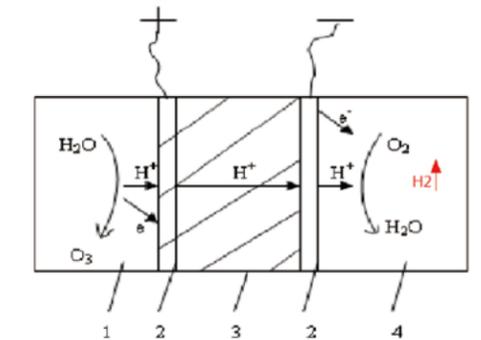
3.1.3 SPE 复合膜电极原理及优点

SPE 复合膜电极的电化学原理图如图三所示。以空气阴极臭氧发生器为例，当阳极水腔内 H₂O 被氧化失去电子生成 O₃ 和 H⁺，反应产生的 H⁺ 则可通过 SPE 膜达到阴极气腔中与 O₂ 发生还原反应生成 H₂O 或者直接催化析氢生成氢气逸出。在这个过程中，SPE 膜不仅起到隔膜作用，也起到选择性离子传递作用。

从上述反应过程中可看出 SPE 复合膜电极具有以下优点^[8-12]：

- (1) 催化活性好；

- (2) 电流效率高；
- (3) 无需支持电解质；
- (4) 操作弹性大。



图三：SPE 复合膜电极上电合成原理图

1、阳极水腔 2、催化材料 3、SPE 膜 4、阴极气腔

SPE 膜电解技术具有以下几个优点^[15]：

- (1) 以固态聚合物膜为电解质，堪称零距离电解池。减少了副反应的发生，有利用产品分离、纯化。
- (2) 扩大溶剂选择范围，可增加反应物的浓度，提高有机反应的选择性和能量效率。作为臭氧发生装置来说就可以完全用纯水作为反应液直接产臭氧和氢气。
- (3) 膜电解池中欧姆降减小，有利于降低槽电压，提高电流效率，节约能源。
- (4) 装置一般体积较小，重量轻，结构简单，安全性能高。

3.2 电解式臭氧发生器存在的问题

阳极材料问题：目前用的阳极材料大多采用成本较低、电流效率较高的二氧化铅，如何寻找新的阳极材料进一步提高臭氧产率成为关注之一。

膜电极的制备问题：在电解式臭氧生成技术中复合膜电极三合一组件是保证臭氧发生系统的电化学反应能高效进行的核心，复合膜电极制备技术直接影响到臭氧装置的性能。但是目前制备复合膜电极首选仍是热压法，该法制备的催化层活性低，成

本高。其他如粉末填充法则容易出现二氧化铅粉末的泄露等问题。

SPE 膜问题：在电解式臭氧发生器中用的最多的是 Nafion 膜，Nafion 的质子导体为大分子物质，其在催化层与催化材料的接触不是太好，而且其价格昂贵，据一些报道预测，在未来十几年内，Nafion 膜的制造成本不会低于 200 \$/m²，这也将成为电解式臭氧发生器应用受到限制的条件之一^[16, 17]。

参考文献

[1] 魏征, 电解法臭氧发生装置的制备与性能研究. 2009.

[2] 汪新民, 石宗明. 臭氧的制备及在水处理中的应用. 安徽化工, 2002, (4):32~34.

[3] 白希尧, 张芝涛, 白敏葭等, 臭氧产生方法及其应用. 自然杂志. 2000, 22(6):347~354.

[4] 苏小明, 王景平, 井新利. 固态聚合物电解质膜臭氧生成技术. 天津化工, 2004, 18(6):1~4.

[5] A.A. Chernik, V.B. Drozdovich, I.M. Zhaiskii. Ozone Evolution at the Lead Dioxide Electrode in Sulfuric and Perchloric Acid Solutions. Russian Journal of Electrochemistry. 1997, 33(3):264~267.

[6] A. A. Chernik, I. M. Zharskii. Ozone Generation on the Lead Dioxide Electrodes in a Sulfuric Acid Solution at Potentials of 2 to 3V. Russian Journal of Electrochemistry. 2000, 36(4):387~391.

[7] L. M. Da Silva, L. A. De Faria, J. F. C. Boodts, et al. Electrochemical Ozone Production: Influence of the supporting Electrolyte on Kinetics and Current Efficiency. Electrochimica Acta. 2003,(48):699~709.

[8] Cheng S A, Chan K Y. Electrolytic generation of ozone on an antimony doped tin dioxide coated electrode[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(3):D4-D6.

[9] 原鲜霞, 乔永进, 庞志成. 化学镀铂法制备交换膜燃料电池膜电极. 稀有金属, 2000, 24(4):265-271.

[10] 周亚宁. PbO₂/SPE 复合膜电极的制备与优化. 郑州: 郑州大学, 2006.

[11] 万亚珍. 浸渍氧化法制备 β-PbO₂/SPE 复合膜电极研究. 郑州: 郑州大学, 2007.

[12] 马淳安. 有机电化学合成导论. 北京科学出版社, 2002.

[13] Morales S, Arriago L G, Cano U C, et al. Nafion quantity variation on electrodes used in SPE electrolyzer. ECS Transaction, 2006, 3(1):371-377.

[14] 段天平, 夏代宽, 刘期崇, 等. SPE 复合膜及其制备技术. 化工进展, 1998, 17(1):33-35.

[15] 魏文英, 尹燕华. 固体聚合物电解质技术的应用. 河北化工, 2008, 31(3):7-9.

[16] J P Wang, et al. Effect of surface morphology of lead dioxide particles on their ozone generating performance. Applied surface Science, 2008, 254:6666-6670.

[17] 储金宇, 吴春笃, 陈万金, 等. 臭氧技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.

臭氧设备的故障与原因分析

□ 济南三康环保科技有限公司

中国臭氧技术经过了多年的尝试与探索，进入快速发展提升阶段。在政策催化与市场需求带动下，臭氧应用领域不断拓展，臭氧行业进入到目前的高速发展期，呈现小高峰态势。臭氧行业是一个小众行业，没有系统的教学课程，在运行现场，很多简单的臭氧系统故障都可能让现场操作人员不知所措。由此，臭氧在市场应用中带给我们一个全新课题：臭氧设备的故障与维修。

下面就国内部分厂家的臭氧系统在现场运行时出现的部分故障现象与解决方法做一下简单分析。

一 臭氧发生器出气流量过小报警

现象：2018 年 11 月 6 日，江苏一水厂臭氧发生器系统在正常运行时出现臭氧出气流量过小反复报警情况，检查相应数值时仪表显示数值正常。



分析：仪表运行数据被干扰。臭氧发生器运行

频率一般在 500Hz 以上，处于同一环境下的臭氧系统监控仪表很容易受到外界的电磁干扰，在这种状态下如果控制系统不做防干扰处理，许多监控数据都会受到电磁干扰，产生系统报警情况，但是正常检测时各数据显示正常。这种情况下，可以对控制系统做防电磁干扰处理。

二 氧气泄漏报警仪低报警

现象：2019 年 1 月 30 日，河南一污水处理厂出现氧气泄漏下限值动作报警情况。



分析：正常情况下空气中氧气含量为 21%，所以氧气泄漏报警仪的上限报警值一般为 23%，下限值为 19%。在一般操作人员的理念中，氧气泄漏报警只会出现氧气泄漏情况，不会有氧气下限报警情况。这种情况下，可以打开设备间的通风，等数分钟后再进入设备间检查，如果还出现氧气泄漏下限报警，说明氧气泄漏报警仪故障。

三 氧气泄漏报警仪高报警

现象：现场氧气泄漏报警仪超限报警，检测各设备密封情况正常。

分析：这种情况下可以分析最大可能是由臭氧浓度在线检测仪引起氧气泄漏报警。因为该现场在前期安装施工时，安装人员将氧气泄漏报警仪、臭氧泄漏报警仪、臭氧浓度在线检测仪等仪表安装在同一检测平台，现场操作人员在清扫现场时没注意将臭氧浓度在线检测仪的样品气排放管端口移至氧气泄漏报警仪的采样端，臭氧浓度检测仪在对臭氧取样检测后会即时将臭氧还原为氧气排空，当氧气泄漏报警仪检测到空间内的氧气超标时就会触发氧气泄漏报警值动作。其实这只是一个现场操作注意事项，巡视、清理标准流程要求不严引起的一起误报事项。

四 分气流量计数据总和与臭氧发生室总流量计数据不一致

现象：2017年6月20日，在浙江一企业进行臭氧系统调试时，操作人员发现现场臭氧出气分支流量计显示数据总和与臭氧系统主管道显示的臭氧流量数值不相等。

分析：

1、臭氧系统现场气体流量计检测数据一般为气体工况流量，当主管道气体流量计检测点与分支管道流量计检测点压力不相等时，就会出现分支流量数据与主管道流量数据不相等情况；

2、臭氧系统现场气体流量计检测数据一般为气体工况流量，因为各种流量计工况流量与标况流量的换算关系不相等，当主管道检测流量计与分支管道检测流量计为不同类型检测仪时，分支流量显示总和与主管道流量显示数据也不相等；

3、一般臭氧发生器的气体流量检测为进气管道

检测氧气流量，输出管道内的流量为臭氧流量，因为臭氧浓度的关系，输出端的流量较进气端有一定的流量差，这需要设计人员在检测设计时进行数值校正。

出现以上情况时，用各流量计相应换算公式，将检测工况流量换算为标况流量，就会发现分支流量与主管道流量数值相等。

2.1 玻璃转子流量计与金属浮子流量计计算式

$$Q_1 \square Q_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_1}} \sqrt{\frac{P_1}{P_0}} \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} \square K_p K_r K_T Q_0$$

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_1 —工作状态下的气体流量换算到标准状态下的流量；

Q_0 —流量计的示值读数；

ρ_1 —标准状态下被测气体的密度， kg/m^3 ；

ρ_0 —标准状态下空气的密度， $\rho_0=1.205\text{kg/m}^3$ ；

P_1 —工作状态下的被测气体的压力（表压与大气压之和），kPa；

P_0 —标准状态时的压力， $P_0=101.325\text{kPa}$ ；

T_1 —工作状态下的被测气体的温度，K；

T_0 —标准状态温度， $T_0=293.15\text{K}$ （ 20°C ）；

K_p —气体密度换算系数；

K_r —气体压力换算系数；

K_T —气体温度换算系数。

2.2 涡街流量计体积流量修正式

$$Q_N \square f \square \frac{3600}{K} \square \frac{P}{P_N} \square \frac{T_N}{T}$$

式中：

Q_N —气体标准状态体积流量， m^3/h ；

P —气体工作状态压力（绝压），MPa；

P_N —标准状态压力，MPa；

T —气体工作状态温度，K；

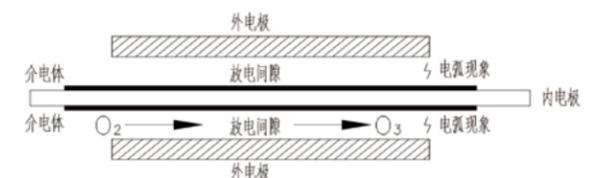
T_N —标准状态温度，K；

f —旋涡分离的频率，1/s；

K —仪表的流量系数， $1/\text{m}^3$ 。

五 管式臭氧发生室玻璃介质臭氧发生单元在有效电晕端部有电弧现象

现象：2017年10月，在山东滨州一臭氧系统现场，设备正常运行，操作人员在巡视时发现臭氧发生室内放电单元端口与隔板端面有电弧现象，经确认为非正常工作现象，操作人员做设备停机报检处理。



分析：该设备为电晕臭氧发生器，结构为管式，介电体为高硼硅玻璃，设备正常工作时，只应该在放电间隙产生电晕，不可能有电弧现象。经现场检测确认，此现象为气源气体被含有金属成份的颗粒物污染。现场需要对放电单元进行污染物清洗。



六 臭氧发生器产量下降

现象：2017年6月，河南一污水厂在对现场臭氧系统进行168小时连续运行时发现臭氧产量出现阶段性的持续下降，现场排除电源故障、冷却水温度过高现象、运行环境温度过高现象。

分析：现场在做故障排查时发现，该现场臭氧发生器系统气源为液氧源，设计要求液氧气源需要进行补氮处理，氮气流量为氧气流量的0.3%—0.5%。在实际运行时，现场操作人员不按标准要求操作，私自关闭补氮系统，导致臭氧放电单元被不锈钢放电中毒，引起臭氧产量下降。

七 臭氧发生器自动运行时无法自动调节出气量

现象：2015年8月，江苏一工厂在进行污水水量调整时发现臭氧曝气现象减弱，经检查发现现场臭氧发生器在自动运行时只自动调整臭氧放电功率，无法自动调整臭氧出气量。



分析：臭氧系统气源供气压力一般为0.2Mpa—0.4Mpa，臭氧发生室内工作压力一般要求<0.1Mpa，臭氧发生器一般都会在发生室进气端加气体压力减压阀，因为结构设计原因，一般厂家都会在臭氧发生器进气端安装薄膜式减压阀，该减压阀出口压力比较稳定，不随入口压力的变化而波动，且更耐腐蚀。但该减压阀的通气流量在出口压力设定值一定的情况下不会因为进、出气端的气体压力

变化而产生相应的线性调整。解决方案：改自力式减压阀。

八 臭氧发生器电源柜内电器件表面有结露现象

现象：2015年7月，山东烟台一化工企业污水处理厂，臭氧发生器系统操作人员在调整臭氧发生器冷却水温度4小时后发生电气系统故障。

分析：该现场臭氧发生器电气系统冷却方式采用了水冷模式，当电气系统金属体表面温度低于附近空气露点温度时，电气金属体表面出现冷凝水，冷凝水水珠将带电体相间短路，出现电气故障。

九 臭氧发生单元在单元连接处有电弧现象

现象：2017年8月，山东枣庄一项目，操作人员在巡视时发现2号臭氧发生器发生室内有电弧现象，紧急停机进行检修。



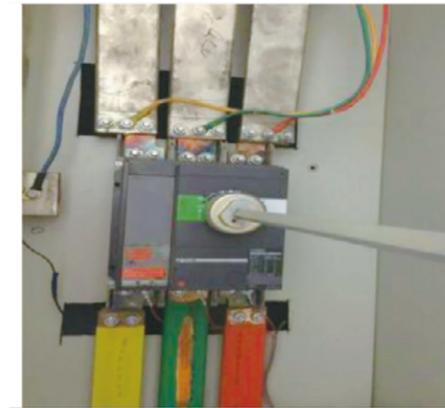
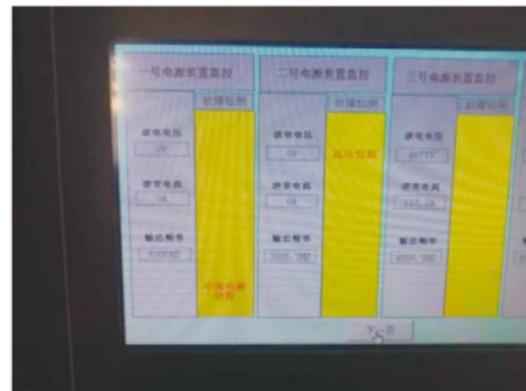
分析：经检查发现，该套臭氧系统在前期的检修后，维修人员对发生室内放电单元进行电气连接时工作疏忽，将一放电单元电气连接体没紧固，当臭氧发生器在半负荷低电压工作时，电气系统的放电单元无异常现象，当臭氧发生器在满负荷高电压工作时，施加到放电单元体上的电压高达7000伏以上，通过放电单元体的电流加大，这时就在松动的连接体间隙产生电弧。

十 臭氧发生器运行现场操作人员的疑问

现象：臭氧发生器是一个比较小众的系统，一般人员接触比较少，加之各个生产厂家的设计理念区别，所以造成现场操作人员对许多故障现象的困惑。

下面是一企业用户提出的关于现场应用的某品牌类型臭氧系统的问题：

- 1、氧设备满负荷运行几小时后机械内接头温度过高，达到80-93℃。电源温度达80℃。变压器温升80度左右。简述贵方处理方案。
- 2、接头温度过高。
- 3、4台配电柜铜排氧化腐蚀严重，长期会出现安全隐患。
- 4、配电柜内散热风扇因温度过高融化。
- 5、臭氧浓度如何保证？
- 6、发生器经常显示温度过高（外循环水温度十几度）。



分析：

- 1、机柜内接头温度过高：

机柜内接头温度过高，应该指的是机柜内母线铜排以及电流回路电线接头。接头发热一方面是因为计算铜排和电线载流量时没有考虑环境温度因素的影响，铜排和电线载流量计算有误；另一方面是接触点压紧装置有问题，有虚接现象；第三是连接位置和连接结构设计不合理；第四是没有考虑铜排的散热；第五是没有考虑电器之间的磁辐射发热影响。

2、电源、变压器温度过高，是因为设计不合理。我们的负载是一个接近容性的负载，这是有区别与感性和阻性负载。所以在设计时我们建议不能按照常规负载进行电气设计。

3、我们的臭氧设备在初期设计时就按照容性+阻性负载来设计，并考虑环境温度的影响。所以我们的臭氧设备在正常运行时，电源运行温度<60℃，保护温度80℃，变压器设计温升≤55K。

- 4、电源柜内铜排氧化严重：

一是因为铜排设计载流量小，铜排发热造成；另一方面是因为铜排表面没有进行镀锌处理。

- 5、电源柜内散热风扇温度过高融化：

一方面是因为电源柜内温度过高造成；另一方面是因为电源柜内没有考虑电磁感应引起的热效应，该现象应该是配电柜内电气部分的高频电场产生电磁感应引起的发热融化。

- 6、臭氧浓度如何保证：

目前市场上的臭氧浓度在线检测仪鱼目混珠，不能说谁的好，谁的不好，这就是良心做事。臭氧产量=臭氧流量*臭氧浓度。这其中气体流量计和电流表有国家专门检测机构标定，所以大家可以用专用的表计检测衡量。臭氧产量和电流之间没有绝对的对对应关系，但可以参考。总不能还有产生一公斤臭氧需要一度电的传说和笑话。

- 7、一键启动：

启动/程序自动开启电动阀门/设备处于氧气吹扫过程/吹扫结束后，程序打开冷却水系统/冷却系统运行稳定后，程序开启臭氧部分/程序根据氮氧化物反馈信号自动调整臭氧产量。任何状态下，设备故障或运行反馈不到位，臭氧系统自动进入保护状态。

- 8、后台运行监控的目的：

8.1 设备故障，云系统会第一时间将故障信息发送到我方设备运行监控处，我方会第一时间做出故障处理方案、并告之运行现场；

8.2 后台运行监控可以发现一些因为传感器故障等引起的设备误动作，我们会第一时间和运行现场进行有效沟通，并解决问题；

8.3 运行现场经常出现因为操作人员操作不熟练引起的操作故障，我们会根据运行数据和故障数据及时和现场人员进行有效沟通，并解决问题；

8.4 我们会定时给客户出具现场设备运行数据，并进行运行分析和管理的。

- 9、发生器经常显示温度过高：

- 9.1 传感器故障；

9.2 如果多台设备都出现类似的现象，那是因为程序设计问题，没有进行程序防振荡。

以上只是我公司本厂设备在应用现场的排障经验和解决办法，业内友商设备各有其特点，未必相通。若本文阐述内容有不恰之处，欢迎指正。希望中国臭氧行业能走的更远，走向更强。

臭氧在半导体 CVD 工艺上的应用

□ 林万响 上海卯林机电设备有限公司

化学汽相沉积 (Chemical Vapor Deposition) 是半导体工业中应用最为广泛, 用来沉积多种材料的技术之一: 包括绝缘材料, 多数金属材料和金属合金材料。

简而言之就是将两种或两种以上的气态原厂料导入到一个反应室, 从而发生化学反应, 以在晶体表面上沉积出一种新的材料。

但是事实上在反应腔中发生的反应是很复杂的, 受各种条件的限制。如气体流量、比率、压力、温度、阴极和阳极之间距离或者是否有额外的能量来源比如等离子体能量以及偏压等等。

CVD 技术通过反应类型或者压力来分类, 包括低压 CVD (LPCVD), 常压 CVD (APCVD), 次常压 CVD (SACVD), 超高真空 CVD (UHCVD), 等离子体增强 CVD (PECVD), 高密度等离子体 CVD (HDPCVD) 以及快热 CVD (RTCVD), 金属有机会 CVD (MOCVD) 等。

臭氧因为其具有比较强的氧化, 经常用来提供反应元之一的氧, 与不同的化学材料复合来形成玻璃沉积

$TEOS+O_3 \rightarrow SiO_2$ USG, undoped silicon glass
 $TEPO+TEOS+O_3 \rightarrow PSG$ 磷掺杂玻璃
 $TEB+TEPO+TEOS+O_3 \rightarrow BPSG$ 硼磷掺杂玻璃
 TEB 和 TEPO 亦可以用 TMB TMP 代替, 均是

含有硼或磷的硅基有机脂类, 也有工厂利用其氧化性通过酸槽 (Wet Bench) 来实现湿法处理工艺的步骤, 但是今年来由于其稳定性以及控制系统的复杂性, 被双氧水替代。

以 SACVD 系统为例, 次常压 CVD (SACVD) 在进行化学反应时。反应腔中的压力往往达到 200Torr, 甚至 600Torr 以上, 所以被命名为次常压 CVD (Sub-Atmospheric Chemical Vapor Deposition)。

由正硅酸乙酯 (TEOS) 和臭氧直接施加一定温度 (常见的 400 度或者 480 度) 和压力 (常见 450Torr 或者 200Torr) 反应形成的, 其中 TEOS 常温下为液态, 需要使用载体比如氦气推送至某个低压并且有加温到 110 度左右的特定的液态到气态的转换装置 (比如 Injection valve 或者 bubbler tank), 然后进过精确得计量器 (Liquid flow meter/Mass Flow controller) 通入反应室。

厂务系统供应的高纯氧经过 MFC 计量后通入臭氧发生器, 加入少量氮气体的配比会直接影响反应室的化学反应过程, 因此臭氧的浓度是至关重要的。因为臭氧的不稳定性 (氧原子会随时分离和复合回氧分子), 所以臭氧发生器必须持续保持稳定的工作状态以获得稳定浓度的臭氧混合气。包括气体进出口的压力, 发生器的温度都需要被严重管控, 比如要施加进准的温度控制, 需要使用 Chiller 来控

制发生器腔体的热交换过程。

臭氧发生器产生的臭氧一般来说含量 13% 左右的 O_2/O_3 混合器, 为了实现在线监测, 引入了臭氧检测仪的应用。

用过臭氧发生器出口的分流细管, 采样通过一个有石英窗的光谱仪, 使用某个波长的紫外光透过气体, 就可以通过获得特定的光谱, 从而检定气体中臭氧的质量含量。

待机状态下, 臭氧混合持续进过旁路阀然后和前述在线臭氧检测仪使用的分流气汇合, 流经过尾气分解装置 O_3 destructor (含二氧化锰的一组蜂窝状过滤装置) 促使臭氧充组降解为氧气, 排入一般制程排气管路。

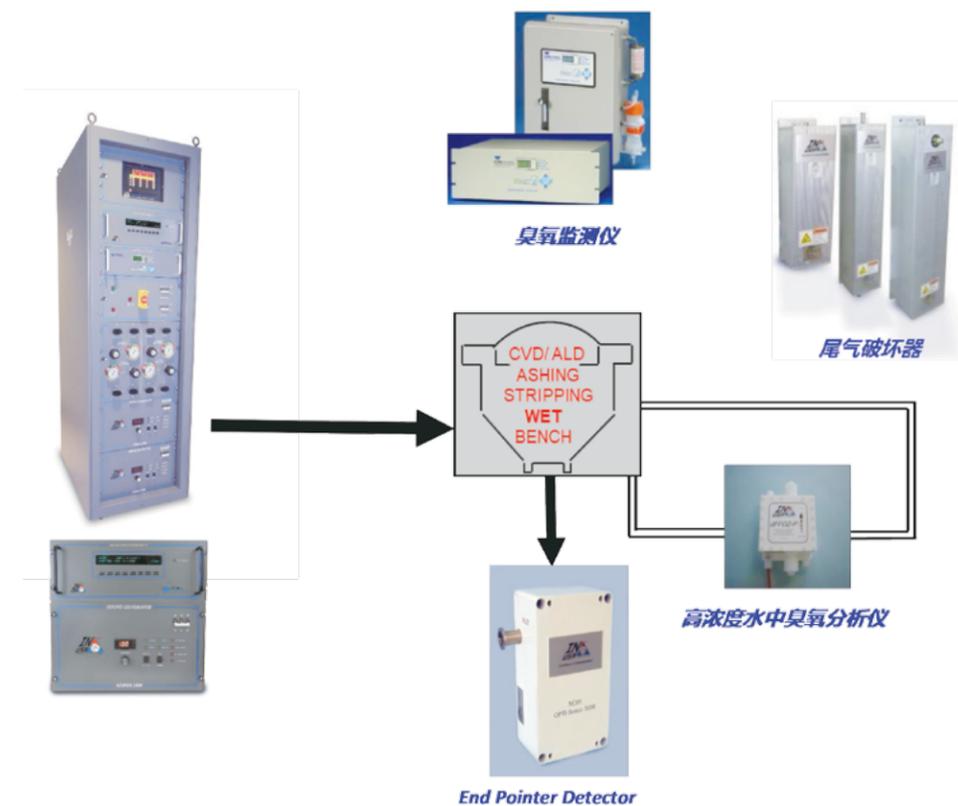
制程反应需要使用臭氧时, 旁路阀 Diver valve 会通过电磁阀控制切换到通往反应室的一侧, 将混和器引导至反应式参与反应。反应的剩余气体会和

其他反应副产物一起经过制程真空泵, 然后由中央洗涤塔进行尾气处理。

为了确保尾气分离装置 O_3 destructor 的处理效率, 可以加装在线的尾气残余臭氧低浓度检测仪, 常见的紫外吸收法 (比尔朗博定律) 即使用特征波长的紫外光来照射被检测气体, 将获得的信号通过转换后进行对比折算, 从而确保排放到一般排气的尾气的安全性。

由于反应的条件不同, 所需要的硬件设备也相应的有所差异, SACVD 可以大致分为

- 1、主机台 (MAINFRAME)
- 2、电气控制柜 (Controller)
- 3、工艺反应腔 (Process Chamber)
- 4、气体控制柜 (GASPANEL)
- 5、辅助设备: 热交换器, 臭氧发生器, 真空泵等。



GB28232-2020 《臭氧消毒器卫生要求》

□ 国家市场监督管理总局 国家标准化管理委员会

1 范围

本标准规定了臭氧消毒器的原材料要求、技术要求、应用范围、使用方法、检验方法、运输和贮存、铭牌和使用说明书。

本标准适用于通过介质阻挡放电、紫外线照射和电解方式产生臭氧的臭氧消毒器。

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。

GB5749 生活饮用水卫生标准

GB/T 5750.10 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标 GB/T15436 环境空气氮氧化物的测定 Saltzman 法 GB17988 食具消毒柜安全和卫生要求

GB/T18202 室内空气中臭氧卫生标准

GB18466 医疗机构水污染物排放标准

GB/T19258 紫外线杀菌灯

GB28235 紫外线消毒器卫生要求

GB30689 内镜自动清洗消毒机卫生要求

GB/T38497 内镜消毒效果评价方法

GBZ2.1 工作场所所有害因素职业接触限值第 1 部分：化学有害因素消毒技术规范（2002 年版）[卫生部（卫法监发〔2002〕282 号）]

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 臭氧发生单元 ozone generation unit

组成产生臭氧的最基本部件。

3.2 臭氧发生器 ozone generator

通过介质阻挡放电、紫外线照射或电解方式产生臭氧所必需的装置。

3.3 臭氧消毒器 ozone disinfecto

将臭氧发生器产生的臭氧以气体或水为载体用于消毒所必需的全部装置。

3.4 气水混合装置 ozone-water mixing equipment

将臭氧气体和水混合，使臭氧溶于水的装置。

3.5 监控装置 monitoring device

用于监测水中 / 空气中臭氧浓度并可手动或自动控制臭氧浓度的装置，包括现场监测控制设备、现场数据采集器和数据处理中心。

3.6 臭氧浓度 ozone concentration

臭氧发生器产生的单位体积气体或水中所含臭氧质量。注：常用单位为毫克每立方米（mg/m³）或毫克每升（mg/L）。

3.7 臭氧产量 ozone production

臭氧发生器单位时间产生的臭氧质量。注：常用单位为克每小时（g/h）或千克每小时（kg/h）。

3.8 臭氧电耗 ozone power consumption

臭氧发生器生产单位质量的臭氧所消耗的电能。注：常用单位为千瓦时每千克（kW·h/kg）。

4 原材料要求

4.1 臭氧发生器

4.1.1 介质阻挡放电式

4.1.1.1 介质和材料

臭氧发生单元介质和电极材料应使用耐臭氧材料，保证在放电条件下和臭氧环境中可长期稳定工作。

4.1.1.2 供气气源

4.1.1.2.1 臭氧发生器的供气气源应符合表 1 的要求。

表 1 供气气源指标

气源种类	供气压力 MPa	露点温度 ℃	氧气体积分数 %
空气	≥0.2	≤-15	≥21
空气变压吸附(PSA)加压	<1 m ³ /h	≥0.1	≤-10
膜分离空制氧(VPSA)制氧	≥1 m ³ /h	≥0.2	≤-60
液氧	≥0.25	≤-20	≥99.6

4.1.1.2.2 在臭氧发生器进气端应安装滤膜孔径 ≤ 0.1um 的过滤装置。

4.1.1.3 冷却系统

4.1.1.3.1 以空气为臭氧发生器冷却方式时，冷却空气的相对湿度应 ≤ 85%。

4.1.1.3.2 以水为臭氧发生器冷却方式时，直接冷却臭氧发生器的冷却水 6.5 ≤ pH ≤ 8.5，氯化物含量 ≤ 250mg/L，总硬度（以 CaCO₃ 计）≤ 450mg/L，浑浊度（散射浑浊度单位）≤ 1NTU。

4.1.2 紫外线照射式

4.1.2.1 紫外线灯管应采用石英玻璃或紫外线透过率相当的原材料制成。

4.1.2.2 臭氧紫外线杀菌灯的初始臭氧产出率应不低于标示值的 80%，符合 GB/T19258 的规定。

4.1.3 电解式

4.1.3.1 电解反应槽材料应选用耐臭氧的高分子或金属材料，膜电极材料应选用质子交换膜和贵金属及其合金。

4.1.3.2 产气源应使用电导率 ≤ 5 μ S/cm 的去离子水。

4.2 臭氧消毒器部件

接触臭氧的部件应使用耐臭氧材料，保证在臭氧环境中可长期稳定工作。

4.3 气水混合装置

4.3.1 应使用低能耗、高溶气效率的气水混合元件，溶气效率应 ≥ 50%。

4.3.2 应设置气水分离装置，分离未溶解的气态臭氧，并设置臭氧尾气分解装置，将分离出的臭氧气体分解。

4.4 监控装置

4.4.1 宜对臭氧浓度进行在线监测，将气体或水中臭氧浓度控制在工艺设计要求的范围内。

4.4.2 应对设备工作场所空气中臭氧浓度进行监测，防止臭氧泄漏。有人状态下空气中臭氧浓度超过 GBZ2.1 规定的限值时，装置应报警并立即关机。

4.4.3 宜具有数据储存、打印功能。

5 技术要求

5.1 介质阻挡放电式臭氧消毒器

5.1.1 基本工作条件

在环境温度 5℃ ~45℃，相对湿度 ≤ 85%，冷却水进水温度 ≤ 35℃条件下，臭氧消毒器应能连续使用。

5.1.2 性能要求

5.1.2.1 臭氧消毒器臭氧浓度、产量、电耗应符合表 2 的要求。

表 2 臭氧消毒器臭氧浓度、产量及电耗指标

气源种类	臭氧产量 g/h	臭氧浓度 mg/L	电耗 kW·h/kg
空气	额定值	≥10	≤20
氧气	额定值	≥60	≤10

5.1.2.2 对于大、中型臭氧消毒器，臭氧产量的调节和控制范围应为 10%~100%。

5.1.2.3 臭氧消毒器输出的臭氧浓度应在其标示值 ± 10% 范围内。

5.1.2.4 臭氧消毒器运行 4h 后，在设计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%。

5.1.2.5 臭氧消毒器平均寿命应 ≥ 20000h；无故障工作时间累计应 ≥ 8000h。

5.1.3 副产物

5.1.3.1 以空气为气源，臭氧消毒器产生的氮氧化物（NO_x）浓度不得大于臭氧浓度的 2.5%。

5.1.3.2 用于饮用水消毒时水中溴酸盐浓度应 ≤ 0.01mg/L，甲醛浓度应 ≤ 0.9mg/L。

5.1.4 臭氧泄漏量

在有人条件下使用臭氧消毒器，使用臭氧气体消毒时应密闭，周围环境中臭氧泄漏量应 ≤ 0.1mg/m³。

5.1.5 臭氧残留量

密闭条件下臭氧消毒一个工作周期结束后，密闭室内臭氧气体残留量应 ≤ 0.16mg/m³。

5.2 紫外线照射式臭氧消毒器

5.2.1 基本工作条件

在环境温度 5℃ ~45℃，相对湿度 ≤ 85%，使用电源电压 220V ± 22V，使用电源频率 50Hz ± 1Hz 条件下，臭氧消毒器应能连续使用。

5.2.2 性能要求

5.2.2.1 臭氧消毒器臭氧气体浓度应 ≥ 60mg/m³。

5.2.2.2 在开机 5min 后，正常工作状态下紫外线灯辐射照度应达到稳定，波动范围不大于均值的 5%。

5.2.2.3 新紫外线灯的有效寿命应 ≥ 1000h。

5.2.3 泄漏量

5.2.3.1 紫外线泄漏量

距消毒器周边 30cm 处，紫外线泄漏量应 ≤ 5 μW/cm²。

5.2.3.2 臭氧泄漏量

在有人条件下使用臭氧消毒器，臭氧消毒时应密闭，周围环境中臭氧泄漏量应 ≤ 0.1mg/m³。

5.2.4 臭氧残留量

密闭条件下臭氧消毒一个工作周期结束后，密闭室内臭氧气体残留量应 ≤ 0.16mg/m³。

5.3 电解式臭氧消毒器

5.3.1 基本工作条件

同 5.2.1。

5.3.2 性能要求

5.3.2.1 臭氧消毒器臭氧浓度应 ≥ 100mg/L，电耗应 ≤ 52.5kw · h/kg。

5.3.2.2 臭氧消毒器输出的臭氧浓度应在其标示值 ± 10% 范围内。

5.3.2.3 臭氧消毒器平均寿命应 ≥ 20000h；无故障工作时间累计应 ≥ 4000h。

5.3.3 臭氧泄漏量

在有人条件下使用臭氧消毒器，周围环境中臭氧泄漏量应 ≤ 0.1mg/m³。

5.4 消毒效果

5.4.1 空气消毒

臭氧消毒器用于空气消毒时，按照产品使用说明书规定的使用方法，开机作用至产品使用说明书规定的时间，杀灭微生物指标应符合表 3 的要求。

表 3 消毒空气时杀灭微生物指标

试验类型	微生物	指标
实验室试验	白色葡萄球菌(ATCC)	杀灭率≥99.9%
模拟现场试验		
现场试验	自然菌	消亡率≥99.9%

5.4.2 水消毒

臭氧消毒器用于水消毒时，按照产品使用说明书规定的使用方法，开机作用至产品使用说明书规定的时间，杀灭微生物指标应符合表 4 的要求。

表 4 消毒水时杀灭微生物指标

试验类型	微生物	指标
实验室试验	大肠杆菌(8099)	≥CFU/100 mL
模拟现场试验		
现场试验	用于医疗机构污水消毒的，消毒后水中微生物指标应符合 GB 18456 的要求；用于生活饮用水消毒的，消毒后水中微生物指标应符合 GB 5749 的要求；用于其他水质消毒的，消毒后微生物指标应符合相关标准的规定	

5.4.3 餐饮具和食品加工管道消毒

5.4.3.1 用臭氧食具消毒柜对餐饮具进行消毒的，

应符合 GB17988 的要求。

5.4.3.2 用臭氧水对餐饮具和食品加工管道进行消毒的，应符合表 5 的要求。

表 5 消毒餐饮具和食品加工管道时杀灭微生物指标

试验类型	微生物	指标(载体法)
实验室试验	大肠杆菌(8099)	杀灭对数值≥3.00
	脊髓灰质炎病毒-1 型疫苗株*	灭活对数值≥4.00
模拟现场试验	大肠杆菌(8099)	杀灭对数值≥3.00
	脊髓灰质炎病毒-1 型疫苗株*	灭活对数值≥4.00

* 食品加工管道未需进行试验。

5.4.4 医疗器械和用品消毒

5.4.4.1 臭氧消毒器用于医疗器械和用品消毒时，按照产品使用说明书规定的使用方法，开机作用至产品使用说明书规定的时间，杀灭微生物指标应符合表 6 的要求。

表 6 消毒医疗器械和用品时杀灭微生物指标

试验类型	微生物 ¹	指标	
实验室试验	金黄色葡萄球菌(ATCC 6528) 大肠杆菌(8099) 铜绿假单胞菌(ATCC 15442) 枯草杆菌黑色变种芽孢(ATCC 9372)	培养基法	杀灭对数值≥5.00
		载体法	杀灭对数值≥3.00
	白色念珠菌(ATCC 10231) 白色分枝杆菌脓肿亚种(ATCC 9328)	培养基法	杀灭对数值≥4.00
		载体法	杀灭对数值≥3.00
	脊髓灰质炎病毒-1 型疫苗株	培养基法	灭活对数值≥4.00
模拟现场试验	相应的微生物	杀灭对数值≥3.00	
现场试验	自然菌	杀灭对数值≥4.00	

¹ 用于高水平医疗器械和用品表面消毒的指标微生物为枯草杆菌黑色变种芽孢(ATCC 9372)；用于中水平医疗器械和用品表面消毒的指标微生物为白色分枝杆菌(ATCC 9328)；用于低水平医疗器械和用品表面消毒的指标微生物为金黄色葡萄球菌(ATCC 6528)。

5.4.4.2 内镜消毒

用于内镜自动清洗消毒的，应符合 GB30689 的要求。

5.4.5 物体表面消毒

臭氧消毒器用于物体消毒时，按照产品使用说明书规定的使用方法，开机作用至产品使用说明书规定的时间，杀灭微生物指标应符合表 7 的要求。

表 7 消毒物体表面时杀灭微生物指标

试验类型	微生物	指标	
实验室试验	金黄色葡萄球菌(ATCC 6528) 铜绿假单胞菌(ATCC 15442)	培养基法	杀灭对数值≥5.00
		载体法	杀灭对数值≥3.00
	白色念珠菌(ATCC 10231)	培养基法	杀灭对数值≥4.00
模拟现场试验	相应的微生物	杀灭对数值≥3.00	
现场试验	自然菌	杀灭对数值≥4.00	

6 应用范围

适用于空气、水、餐饮具、食品加工管道、医疗器械、医疗用品和物体表面的消毒。

7 使用方法

7.1 空气消毒

7.1.1 根据待消毒处理空间的体积大小和产品使用说明书中适用体积要求，选择适用的臭氧空气消毒器机型。

7.1.2 空气消毒应在封闭空间，室内无人的条件

下进行，一般臭氧浓度 5mg/m³~30mg/m³，相对湿度 ≥ 70%，作用时间 30min~120min。

7.1.3 进行空气消毒时，应关闭门窗，接通电源，指示灯亮，按动开关或遥控器，设定消毒时间，消毒器开始工作。按设定程序经过一个消毒周期，完成消毒处理。

7.2 水消毒

7.2.1 可用于生活饮用水、医疗机构诊疗用水（非注射用水）、污水以及游泳池水、集中空调冷却水和冷凝水等公共场所水的消毒。

7.2.2 根据待消毒处理水种类，按相关标准选择相应规格的臭氧水消毒器机型。按照使用说明书要求安装和操作臭氧水消毒器。

7.2.3 用于生活饮用水消毒时，水出厂前臭氧与水接触时间应 ≥ 12min，消毒后的水中臭氧残留量应 ≤ 0.3mg/L，管网末梢水中臭氧残留量应 ≥ 0.02mg/L。

7.2.4 对医疗机构诊疗用水（非注射用水）消毒，一般臭氧投入量 0.5mg/L~1.5mg/L，水中保持剩余臭氧浓度 0.1mg/L~0.5mg/L，维持 5min~10min。对于水质较差或污染较严重时，臭氧投入量在 3mg/L ~ 6mg/L。

7.2.5 用于医院污水处理时一般臭氧投入量 10mg/L~15mg/L，污水与臭氧充分接触 12min~15min 后排放。

7.2.6 对公共场所水消毒，一般臭氧投入量为 1.0mg/L~3.0mg/L，作用时间 1min~2min。用于游泳池循环水的处理，臭氧投入量宜为 2mg/L。

7.3 餐饮具和食品加工管道消毒

7.3.1 根据待消毒的餐饮具、食品加工管道和产品使用说明书，选择适用的臭氧消毒器（机）机型。

7.3.2 使用臭氧消毒柜消毒餐饮具时，将洗净擦干后所需消毒的餐饮具放入柜内，关闭柜门，接通电源，启动消毒键，消毒器开始工作，直至本次消毒过程全部结束，完成消毒处理。消毒时消毒柜内的臭氧浓度一般应 ≥ 20mg/L，相对湿度 ≥ 70%，消毒时间应 ≥ 30min。

7.3.3 使用臭氧水消毒餐饮具和食品加工管道时，按照使用说明书要求安装臭氧水消毒器。对餐饮具消毒时，将洗净后所需消毒的餐饮具放入容器内，接通电源，用臭氧水浸泡或持续冲洗消毒至规定的时间；对食品加工管道消毒时，用臭氧水持续冲洗消毒至规定的时间。浸泡消毒时一般水中臭氧浓度应 ≥ 10mg/L，消毒时间应 ≥ 15min；冲洗消毒时一般水中臭氧浓度应 ≥ 0.6mg/L，消毒时间应 ≥ 20min。

7.4 医疗器械和用品消毒

7.4.1 一般医疗器械和用品消毒

7.4.1.1 根据待消毒的医疗器械和用品及产品使用说明书，选择适用的臭氧消毒器（机）机型。

7.4.1.2 使用臭氧气体消毒医疗器械和用品时，将洗净擦干后所需消毒的医疗器械和用品放入柜内，关闭柜门，接通电源，启动消毒键，消毒器开始工作，直至本次消毒过程全部结束。消毒时消毒柜内的臭氧浓度一般应 ≥ 60mg/L，相对湿度 ≥ 70%。

7.4.1.3 使用臭氧水消毒医疗器械和用品时，按照使用说明书要求安装臭氧水消毒器。消毒时，将洗净后所需消毒的医疗器械和用品放入容器内，接通电源，用臭氧水浸泡或持续冲洗消毒至规定的时间，完成消毒处理。消毒时一般水中臭氧浓度应 ≥ 10mg/L，消毒时间应 ≥ 40min。

7.4.2 床单元消毒

7.4.2.1 根据待消毒的床单元及其用品和产品使用说明书，选择适用的臭氧床单元消毒器（机）机型。

7.4.2.2 使用时取出床单位消毒器配备的消毒密封袋，将所需消毒的物品装入袋中，封好袋口，把消毒器上的输气管插入密封袋的气嘴中，接通电源，打开电源开关，启动消毒键，消毒器开始工作（消毒前需要先密封袋抽真空），直至本次消毒过程全部结束。消毒时一般密封袋内的臭氧浓度 ≥ 200mg/L，相对湿度 ≥ 70%，维持时间 ≥ 30min。

7.4.3 内镜消毒

7.4.3.1 根据待消毒的内镜的种类和产品使用说明书，选择适用的臭氧全自动内镜消毒器（机）机型。

7.4.3.2 消毒内镜时，先将使用后的内镜手工清洗干净，再按内镜的自然弯曲状态放入机器槽内，连接好送气、送水管，将洗槽内盖盖好，并关上洗槽外盖。接通电源，打开电源开关，根据内镜种类选择消毒程序和时间，启动消毒键，消毒器开始工作，直至本次消毒过程全部结束，完成消毒处理。消毒时，一般要求水中臭氧浓度应 ≥ 11mg/L。

7.5 物体表面消毒

7.5.1 根据待消毒物体表面面积大小和产品使用说明书的要求，选择适用的臭氧物体表面消毒器机型。

7.5.2 用臭氧气体对物体表面消毒时，应关闭门窗，接通电源，指示灯亮，按动开关或遥控器，设定消毒时间，消毒器开始工作。按设定程序经过一个消毒周期，完成

消毒处理。消毒时一般臭氧浓度应≥ 60mg/m³，相对湿度≥ 70%，作用时间 60min~120min。

7.5.3 用臭氧水对物体表面消毒时，按照使用说明书要求安装臭氧水消毒器。消毒时，接通电源，一般要求水中臭氧浓度≥ 10mg/L，作用时间≥ 60min。

8 检验方法

8.1 介质阻挡放电式臭氧消毒器

8.1.1 性能要求

8.1.1.1 臭氧消毒器臭氧浓度

按附录 A 规定的方法测定。

8.1.1.2 臭氧消毒器臭氧产量

按附录 B 规定的方法测定。

8.1.1.3 臭氧消毒器电耗

按附录 C 规定的方法测定。

8.1.1.4 调节性能

改变臭氧消毒器进气流量和功率，按照 8.1.1.2 的方法测定臭氧产量，测试臭氧产量的调节范围。

8.1.1.5 变动值

臭氧消毒器运行 4h 后，在设计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，所得结果即为变动值。

8.1.1.6 寿命

8.1.1.6.1 测定条件：试验电源为 50Hz、220V 交流电，电源电压和频率的瞬间波动不应超过 ± 2%，环境温度度为室温。

8.1.1.6.2 测试方法：将 10 台受试的同型号规格的臭氧消毒器每通电 180min 后断电一次，每次断电时间不应小于 15min，分别记录 10 台臭氧消毒器首次工作时的平均浓度（即为初始浓度），然后记录臭氧浓度下降到初始浓度的 70% 的时间 t，分别为 t₁~t₁₀，断电时间不计算在寿命时间内。计算见式（1）：

t = (t₁+t₂+t₃+t₄+t₅+t₆+t₇+t₈+t₉+t₁₀)/10 ……（1）

注：在试验过程中，可更换一次臭氧管（片），其量小于或等于该臭氧消毒器所用的管（片）的总量。

8.1.2 副产物

8.1.2.1 氮氧化物按 GB/T15436 规定的方法测定。

8.1.2.2 溴酸盐按 GB/T5750.10 规定的方法测定。

8.1.2.3 甲醛

按 GB/T5750.10 规定的方法测定。

8.1.3 臭氧泄漏量

按 GB/T18202 规定的方法测定。

8.1.4 臭氧残留量

臭氧消毒器在一个工作周期结束后，按照使用说明书规定打开消毒器柜门，用臭氧浓度测定仪测定消毒器腔体内和周围环境中的臭氧浓度。试验前应先测定原来空气中的臭氧浓度，将试验中测得的最大臭氧浓度减去原来空气中的臭氧浓度，即为臭氧残留量。

8.2 紫外线照射式臭氧消毒器

8.2.1 性能要求

8.2.1.1 臭氧消毒器臭氧浓度

按附录 A 规定的方法测定。

8.2.1.2 紫外线辐射照度及其波动范围

8.2.1.2.1 紫外线辐射照度按 GB28235 规定的方法测定。

8.2.1.2.2 紫外线辐射照度波动范围

开机 5min、10min、15min、30min、60min、120min 时，分别测定紫外线杀菌灯辐射照度，计算均值及其波动范围。

8.2.1.2.3 紫外线杀菌灯有效寿命

按 GB28235 规定的方法测定。

8.2.2 泄漏量

8.2.2.1 紫外线泄漏量

开启臭氧消毒器 5min 待稳定后，在距离消毒器外表面 30cm 处，用紫外线辐射照度计检测紫外线辐射照度。

8.2.2.2 臭氧泄漏量

按 GB/T18202 规定的方法测定。

8.2.3 臭氧残留量

按 8.1.4 的方法测定。

8.3 电解式臭氧消毒器

8.3.1 性能要求

8.3.1.1 臭氧消毒器臭氧浓度

按附录 A 规定的方法测定。

8.3.1.2 臭氧消毒器电耗

按附录 C 规定的方法测定。

8.3.1.3 寿命

按 8.1.1.6 的方法测定。

8.3.2 臭氧泄漏量

按 GB/T18202 规定的方法测定。

8.4 消毒效果

内镜按 GB/T38497 规定的方法测定，食具消毒柜按 GB17988 规定的方法测定，其他实验室、模拟现场和现场试验按《消毒技术规范》（2002 年版）相应方法进行。

9 运输和贮存

9.1 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。

9.2 贮存

应贮存在无腐蚀物品、干燥、通风的室内。

10 铭牌和使用说明书

10.1 应符合消毒产品标签说明书有关规范和标准的要求。

10.2 注意事项：

——除了用于空气消毒外，产生臭氧水的臭氧消毒器各部件在正常使用条件下不得出现漏气和漏水现象。

——产生臭氧水的臭氧消毒器尾气处理部件严禁将尾气直接排放到机外。

——臭氧为强氧化剂，对多种物品有损坏，浓度越高对物品损坏越严重，可使铜片出现绿色锈斑，橡胶老化、变色、强度降低，以致变脆、断裂，使织物漂白褪色等。

——多种因素可影响臭氧的杀菌作用，包括温度、相对湿度、有机物、pH、水的浑浊度、水的色度等。

使用时应加以控制。

——使用臭氧对空气消毒时，应在室内无人条件下进行，根据现场臭氧半衰期长短，确定人员安全进入时间。消毒后至少通风 30min 后，人员才能进入室内。

附录 A (规范性附录) 臭氧浓度测定方法

A.1 碘量法

A.1.1 目的

在实验室内采用化学法准确测定臭氧消毒器所产生臭氧气体或臭氧水所含臭氧的浓度。

A.1.2 试验器材

A.1.2.1 移液管（1mL/5mL/10mL/25ml）。

A.1.2.2 滴定管（2mL/5mL/10mL/25mL/50mL）。

A.1.2.3 碘量瓶（100mL/250mL）。

A.1.2.4 容量瓶（50mL/100mL/250mL/500mL/1000mL）。

A.1.2.5 锥形瓶（100mL/250mL/500mL）。

A.1.2.6 天平（0.1mg）。

A.1.2.7 大气采样器。

A.1.2.8 其他器材。

A.1.3 试剂

A.1.3.1 配制 3mol/L 硫酸、200g/L 碘化钾和 5g/L 淀粉等溶液。

A.1.3.2 配制并标定 0.05mol/L 硫代硫酸钠滴定液。

A.1.4 试验方法

A.1.4.1 采样：检测臭氧水溶液浓度时，精密吸取样本 100.0mL~300.0mL（浓度较低，但不低于 10mg/l 时，取 400.0ml），置于 500ml 具塞锥形瓶中，加入 200g/l 碘化钾溶液 20mL，混匀；再加 3mol/l 硫酸 5mL，瓶口加塞，静置 5min。

注：采样涉及水流量时，水流量按照企业使用说明书设定。

检测臭氧气体浓度时，将采集的样品吸收液（蒸馏水 350mL 和 200g/L 碘化钾溶液 20mL）装于 500mL 具塞锥形瓶中，从臭氧消毒器排气管处采集臭氧气体 5L 以上，加 3mol/L 硫酸 5mL，瓶口加塞，静置 5min。

A.1.4.2 滴定：上述两种样品均用 0.05mol/l 硫代硫酸钠滴定液滴定至溶液呈淡黄色时加 5g/L 淀粉溶液 1mL，继续滴定至无色。记录所用硫代硫酸钠滴定液的总量，并将滴定结果用空白试验校正；重复测定 2 次。

A.1.4.3 浓度计算：取 2 次测试平均值计算臭氧浓度。因消耗 1mol/l 硫代硫酸钠滴定液 1mL 需 24.00mg 臭氧，故臭氧浓度可按式（A.1）计算：

X = (c × V_t × 24.00) / V ……(A.1)

式中：

X—臭氧含量，单位为毫克每升（mg/L）；c—硫代硫酸钠滴定液的浓度，单位为摩尔每升（mol/l）；V_t—消耗的硫代硫酸钠滴定液的体积，单位为毫升（mL）；V—臭氧水的升数或所采集气体的体积，单位为升（L）；24.00—消耗 1ml 浓度为 1mol/L 的硫代硫酸钠滴定液相当的臭氧量，单位为毫克（mg）。

A.2 仪器法

A.2.1 紫外线吸收法

A.2.1.1 原理

臭氧对波长 x=254nm 紫外光吸收系数最大，在此波长下紫外光通过臭氧层会产生衰减，符合朗伯 - 比尔

(Lambert-Beer) 定律, 见式 (A.2) :

$$I=I_0-K \times L \times C \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

I —光束穿透臭氧后的光强度; I_0 —无臭氧存在时入射光强度; K —臭氧对光波长的吸收系数; L —臭氧样品池光程长度; C —臭氧浓度。

根据该公式, 在 K 、 L 值已知条件下, 通过检测 I/I_0 值即可测出臭氧浓度值。

A.2.1.2 测定

按照应用分为检测空气臭氧和检测水溶臭氧两种。按照仪器使用说明书操作。仪器在使用前应经过国家授权的计量单位鉴定合格后方可使用。

A.2.2 电化学法

A.2.2.1 原理

水中臭氧在电化表面产生电化学还原作用:
 $O_3+H_2O+2e^- \rightarrow O_2+2OH^-$

电化回路中电流特性曲线与溶液中分子臭氧的浓度成正比。电化学检测仪主要用于水溶臭氧浓度在线连续检测控制。

A.2.2.2 操作

可采用广泛使用的“膜电极”溶解臭氧检测仪。仪器在使用前应经过国家授权的计量单位鉴定合格后方可使用。

附录 B

(规范性附录)

臭氧产量测定方法

B.1 原理

臭氧浓度数值与进入臭氧发生器总气体量数值的乘积即为臭氧产量。

B.2 仪器和技术条件

B.2.1 压力表: 1.5 级。

B.2.2 气体转子流量计: 工业级。

B.3 仪器的校准

流量计使用时被测气体的温度、压力, 与流量计分度标定时有所不同, 因此, 使用时读数的流量计显示值, 不是流经流量计气体的真实反映, 按式 (B.1) 予以修正:

$$Q_N = \sqrt{\frac{P_s \times T_N}{P_N \times T_s}} \times Q_s \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

Q_N —标准状态下, 气体实际流量, 单位为立方米每

小时或升每小时 (m^3/h 或 L/h); P_s —测量 (试验) 状态下, 气体的压力, 单位为帕 (Pa); T_N —仪表标定时时的绝对温度, 单位为开 (K); P_N —仪表标定时时的绝对压力 (一个标准大气压 $1.01325 \times 10^5 Pa$); T_s —测量 (试验) 状态下, 气体的温度, 单位为开 (K); Q_s —测量 (试验) 状态下, 气体在仪表中的显示流量, 单位为立方米每小时或升每小时 (m^3/h 或 L/h)。

B.4 臭氧产量的计算

臭氧产量的计算按式 (B.2) 计算:

$$D_{O_3} = c \times Q_N \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

D_{O_3} —臭氧产量, 单位为克每小时或毫克每小时 (g/h 或 mg/h); c —臭氧浓度, 单位为毫克每升 (mg/L)。

附录 C

(规范性附录)

臭氧电耗测定方法

C.1 原理

臭氧消毒器实测消耗电功率与单位时间内臭氧产量之比即为电耗。

C.2 仪器和技术条件

C.2.1 电压表 (伏特表): 0.5 级。

C.2.2 电流表 (安培表): 0.5 级。

C.2.3 功率表 (瓦特表): 0.5 级。

C.2.4 静电高电压表: 1.5 级。

C.2.5 电度表: 2.0 级。

C.3 电耗的计算

以功率表 (瓦特表) 测得数值或电度表单位时间内记录累积数值与单位时间内臭氧产量之比即为电耗, 按式 (C.1) 或式 (C.2) 计算:

$$P = \frac{W}{D_{O_3}} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

$$P = \frac{A_H}{D_{O_3}} \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

P —臭氧单位电耗, 单位为瓦时每克或千瓦时每千克 ($w \cdot h/g$ 或 $kw \cdot h/kg$); W —电功率, 单位为瓦或千瓦 (W 或 kW); D_{O_3} —臭氧产量, 单位为克每小时或毫克每小时 (g/h 或 mg/h); A_H —电度表单位时间内累积值, 单位为千瓦时 ($kw \cdot h$)。

臭氧氧化法制备苯二酚的研究

□ 王 波 董云会 姜亚娟 张霏霏 山东理工大学 化学工程学院

摘要: 研究了臭氧氧化法生产苯二酚的可行性, 并对苯酚的 Fe^{2+}/O_3 体系反应工艺条件进行了初步探索, 得到了最佳反应条件: 用硫酸亚铁做催化剂, 反应温度 $35^\circ C$, pH 值为 3, 臭氧吹入速度为 $150L/h$, 反应 20 min 时, 苯二酚收率可达到 23.5%。实验发现, pH 在酸性条件下能够有效控制臭氧的氧化能力, 有利于苯二酚的生成; 反应温度对反应产物影响极大, 温度低于 $20^\circ C$ 有利于对苯二酚的产生, 温度在 $25^\circ C$ 到 $40^\circ C$ 之间有利于邻苯二酚的生成, 间苯二酚在 $45^\circ C$ 以下均可少量生成。

关键词: 臭氧 催化氧化 苯二酚

对苯二酚主要用于感光材料的显影剂、蒽醌染料和偶氮染料、合成气脱硫工艺的催化剂、橡胶和塑料的防老剂单体阻聚剂、食品及涂料清漆的稳定剂和抗氧化剂、石油抗凝剂等^[1]。邻苯二酚是一种重要的精细化工中间产品, 主要用作感光材料的显影剂、抗氧化剂、皮毛染色的显色剂、合成鞣酸的原料, 杀虫剂呋喃丹和残杀威的重要中间体, 也是合成黄连素, 肾上腺素的重要中间体, 也可用于合成香兰素等香料, 此外还是染发剂和橡胶硬化剂的组分^[2]。间苯二酚又名雷琐辛, 是一种重要的精细化工原料。其易发生加氢、卤化、胺化、酰化、偶合、烷基化、硝化和磺化等反应, 使其在染料、涂料、医药、塑料、橡胶、电子化学品等领域具有广泛的应用^[3]。我国对邻苯二酚, 对苯二酚及间苯二酚需求持续增长, 每年都要大量进口^[4]。臭氧早在 19 世纪末 20 世纪初已被用于杀菌、除臭和

处理水污染^[5]。高频沿面放电臭氧发生器^[6], 流光放电^[7-8]、强电离放电臭氧发生器^[9]的出现, 使电能转化率和臭氧产生效率均大幅提高。且大型臭氧设备早已用于工业生产。利用臭氧氧化法制取苯二酚与双氧水法相比, 可以大量减少生产废水的排放, 具有重要的理论意义和实际应用价值。

本文主要讨论了气流量、反应时间、温度、pH 值、催化剂用量等对苯酚转化率及产物选择性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置材料

苯酚, 对苯二酚, 邻苯二酚, 间苯二酚, 间甲酚, 磷酸, 硫酸, 氢氧化钠等试剂均为分析纯。氧气源为 99.5% (体积分数) 的医用氧气。LZT-0930M-V 型臭氧发生器, GC9860 气相色谱仪。

1.2 实验方法

先滴加几滴磷酸，再用硫酸或氢氧化钠调节苯酚溶液 pH 值，调节反应温度，以 Fe²⁺ 为均相催化剂，以氧气为气源，经臭氧发生器产生臭氧后，通入到反应釜内的苯酚溶液中，每隔 5min 取样一次，进行测定。废气通入 KI 溶液吸收处理。反应结束时在反应体系中加入适量的亚硫酸氢钠，防止产品过度氧化。反应装置示意图见图 1。

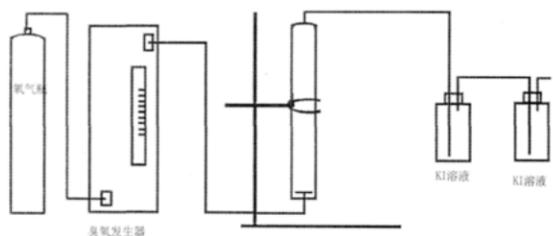
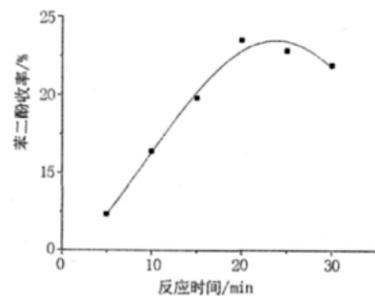


图 1 反应装置示意图

本实验使用 GC9860 气相色谱仪，以间甲酚为内标物，甲基异丁基酮为萃取剂，测定产品含量。

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间对苯二酚产率的影响



反应条件：臭氧投加量 8.25g/h，pH 值为 3，催化剂 0.5g，苯酚 3g，去离子水 100mL。

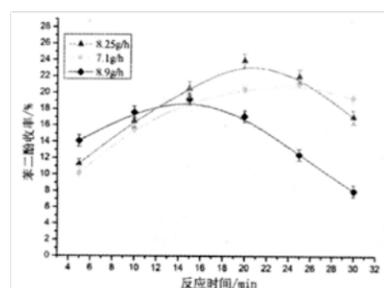
图 2 反应时间对苯二酚收率的影响

实验结果表明（见图 2），在反应初始阶段，随着反应的进行，苯二酚的收率逐渐增加，但当反应进行到一定程度后随反应时间的延长，苯二酚的收率开始降低，经分析发现产物中产生了苯醌、焦油。这是因为随着反应的进行，苯酚的浓度逐渐降低，苯二酚的浓度逐渐升高，一部分苯二酚与臭氧进一步发生氧化反应生成苯醌、焦油等副产物，使苯二

酚的浓度逐渐降低。

2.2 臭氧投加量的影响

臭氧与苯酚的反应过程是一个气/液两相反应，一般情况下，当苯酚与臭氧反应活性高时，臭氧从气相向液相的传递往往成为整个反应过程的速率控制步骤。通过控制臭氧发生器的产气量，研究了臭氧投加量对苯二酚收率的影响。实验发现（见图 3），随着臭氧投加量的增加，在反应时间为 20min 左右，臭氧投加量为 8.25g/h 时，苯二酚收率明显提高；而臭氧投加量为 8.9g/h 时，反应至 14min 时收率即开始降低，主要是由于臭氧投加大时易发生过氧化，生成醌、焦油等副产物造成的，由此确定实验中臭氧的最佳投加量为 8.25g/h。



反应条件：反应温度 35℃，pH 值为 3，催化剂 0.5g，苯酚 3g，去离子水 100mL。

图 3 臭氧投加量对苯二酚收率的影响

2.3 催化剂用量的影响

以 Fe²⁺ 作为催化剂的臭氧氧化苯酚过程中，其反应机理与 Fenton 反应存在相似之处。Piera^[10] 等以及 Saluda 和 Brillas^[11] 提出 Fe²⁺/O₃ 体系氧化机理：

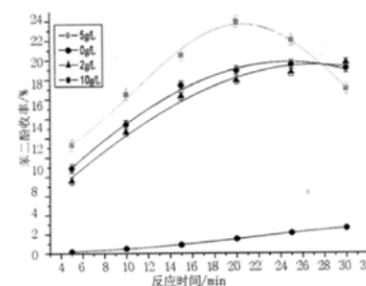


FeO²⁺ 也能氧化 Fe²⁺ 成 Fe³⁺（速率很小）终止链反应。



图 4 实验结果表明，Fe²⁺ 存在与否，对苯二酚收率影响明显，说明羟基自由基的生成对苯二酚收

率有显著影响。如果 Fe²⁺ 浓度过低，对臭氧生成羟基自由基的催化作用低，产生的自由基少，苯酚的转化率就低；但是随着 Fe²⁺ 浓度增大到一定值后，对催化产生羟基自由基的作用没有提升反而有所降低，根据以上反应机理不难看出，这是由于 Fe²⁺ 对臭氧的猝灭作用，过多的 Fe²⁺ 会消耗掉一部分生成的羟基自由基。所以，在臭氧氧化苯酚的实验中，Fe²⁺ 浓度不宜过高，实验选定反应体系中 FeSO₄ 浓度为 5g/L。

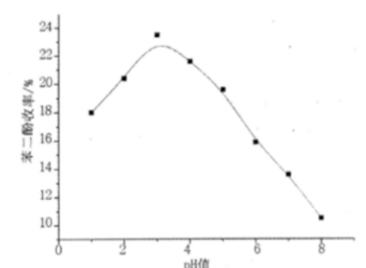


反应条件：反应温度 35℃，苯酚 3g，臭氧投加量 8.25g/h，pH 值为 3，去离子水 100mL。

图 4 催化剂的用量对苯二酚收率的影响

2.4 pH 值的影响

在臭氧化体系中，体系的 pH 值对臭氧化速率有着重要的影响。臭氧与水介质的反应式如下所示：



反应条件：催化剂 (FeSO₄) 0.5g，温度 35℃，反应时间 20min，臭氧投加量 8.25g/h。

图 5 溶液 pH 值对苯二酚收率的影响

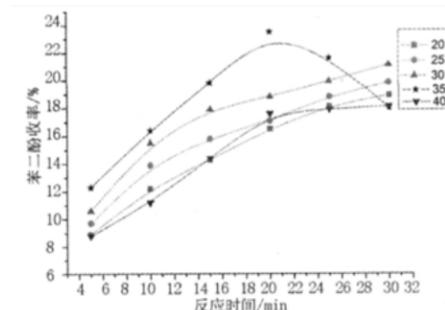
图 5 实验结果表明，当 pH 值小于 3 时，随 pH 值增大苯二酚收率提高，主要由于溶液的 pH 值

升高会催化臭氧生成活性更高的羟基自由基·OH，提高臭氧的氧化能力，从而达到加快生成苯二酚的目的。当 pH 值大于 3 时，臭氧的自分解越加明显，过氧化现象越严重，副产物逐步增多。当 pH 值为 8，反应时间为 20min 时，苯二酚收率减少到 10.8% 左右。结果表明，在制备苯二酚的反应中，溶液 pH 值过高、过低都不利于苯二酚收率的提高，pH 值为 3 较为适宜。

2.5 温度的影响

2.5.1 温度对产率的影响

由图 6 可以看出，随温度的升高，苯二酚收率升高；但温度超过 35℃，会造成臭氧的加速分解，同时使臭氧在水中的溶解量减少，降低了臭氧的氧化能力，造成收率降低。



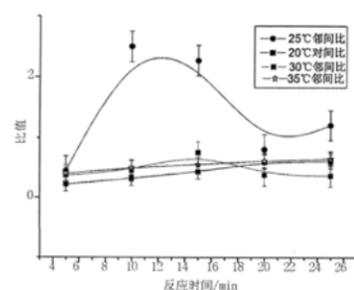
反应条件：苯酚 3g，臭氧投加量 8.25g/h，pH 值为 3，催化剂量 0.5g，去离子水 100mL。

图 6 温度对苯二酚收率的影响

2.5.2 苯二酚邻/间(对/间)比与温度的关系

研究发现，当温度低于 20℃ 时氧化产物主要为对苯二酚和间苯二酚；温度在 25℃ 到 40℃ 时主要生成邻苯二酚和间苯二酚。温度低于 20℃ 时，温度低反应活性也低，由于生成对苯二酚反应的空间位阻较小，且对苯二酚稳定性较邻苯二酚高，有利于对苯二酚的生成。25℃ 时，随着反应时间的延长，邻间比先升后降，主要由于因为 -OH 为邻、对位定位基，当苯环上原有定位基是 -OH 时，邻、对位二元取代物理论上所占的比例应该是邻位

73%、对位 27%。所以开始时主要生成邻苯二酚，随着反应的进行，由于臭氧的强氧化性，邻苯二酚易被氧化成邻苯醌，而间苯二酚不易被氧化，造成邻间比迅速下降，苯二酚的总体收率也随之下降。温度高于 40℃，会加快臭氧的自身分解，使反应体系中臭氧的含量降低，同时也容易造成过氧化，减少了苯二酚的收率。反应中产生的间苯二酚可能是由于在臭氧氧化过程中对苯二酚和邻苯二酚的异构化产物。实验结果见图 7。



反应条件：苯酚 3g，臭氧投加量 8.25g/h，pH 值为 3，催化剂量 0.5g，去离子水 100mL。

图 7 温度与苯二酚邻 / 间比之间的关系

3 结论

(1) 臭氧氧化苯酚过程中首先是臭氧转化为 H₂O₂，由于 Fe²⁺ 的存在促进了 H₂O₂ 产生羟基自由基，实际上在溶液中形成了类 Fenton 试剂。在反应初始阶段，苯二酚的收率不断提高，当反应进行到一定程度后，体系中苯酚含量减少，而苯二酚含量较高时，臭氧氧化苯二酚生成苯醌、焦油等副产物的反应加剧，所以苯二酚的收率逐步降低。

(2) 增大催化剂用量，苯二酚收率有所提高，但由于 Fe²⁺ 对臭氧的猝灭作用，以及过多的 Fe²⁺ 会消耗掉一部分生成的羟基自由基。所以，在臭氧氧化苯酚的实验中，FeSO₄ 浓度不宜过高，以 5g/L 为宜。

(3) 当 pH 值小于 3 时，随 pH 值增大苯二酚收率提高；当 pH 值大于 3 时，臭氧的自身分解非常

严重，影响了苯酚氧化反应的进行，苯二酚收率随 pH 值增大迅速减小。

(4) 随反应温度的升高，苯二酚收率升高；但当温度超过 40℃时，会造成臭氧自身的加速分解，使臭氧在水中的溶解量减少，造成收率降低。结果表明，温度低于 25℃有利于对苯二酚的生成，高于 25℃有利于邻苯二酚的生成。

(5) 研究得到用臭氧氧化苯酚制备苯二酚的适宜条件为：温度 35℃、催化剂用量 5g/L、反应时间 20min、溶液 pH 值为 3。

参考文献

[1]Wang J, Park J N, Jeong H C, et al. Cu²⁺ -exchanged zeolites as catalysts for phenol hydroxylation with hydrogen peroxide[J]. Energy Fuel, 2004, 18(2):470-476.
 [2]杜亚平. 苯二酚的开发与生产进展 [J]. 上海化工, 2008, 33(3):19-24.
 [3]沈立平. 间苯二酚产业现状及发展动态 [J]. 精细与专业化学品, 2007, 15(2):28.
 [4]庞振涛, 焦凤茹, 刘晓东. 邻苯二酚技术进展与市场分析 [J]. 化工中间体, 2008(1):27-28.
 [5]岳朝松, 张波, 储金宇, 等. 沿面放电臭氧发生器的研究 [J]. 安全与环境工程, 2002(3):30-33.
 [6]Samaranayake W J W, Hackam R, Akiyama H. Ozone synthesis in a cylindrical dry air-fed ozonizer by nonthermal gas discharges[C]. Nagoya: [s.l.], 2003: 547-550.
 [7]Samaranayake W J W, Namihira T, Katsuki S. Pulsed power production of ozone using nonthermal gas discharges[J]. IEEE Trans Electrical Insulation Magazine, 2001, 17(4):17-25.
 [8]沈丽, 白敏的, 白希尧. 强电离放电产生高浓度臭氧的实验研究 [J]. 上海海事大学学报, 2001(1):67-70.
 [9]Umemura S, Takamitsu. Process for preparing dihydric pHenol derivatives: US, 4078006[P].1976-04-30.
 [10]Piera E, Calpe J, Brillas E, et al. 2, 4-DichloropHenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe (II) /UVA/O₃ systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27:169-177.
 [11]Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53:61-72.

臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的清洁生产工艺

□ 裴 蕾 王庆军 刘福胜 于世涛 青岛科技大学 化工学院

摘要：以顺丁烯二酸酐为原料、水为溶剂，用臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的最佳条件为：反应时间 8h，反应温度 30℃，顺丁烯二酸质量分数 30%。减压蒸馏出的甲酸水溶液可循环利用。中试试验结果表明，合成的晶体乙醛酸中乙醛酸的质量分数为 97.2%~97.7%，达到了市售工业乙醛酸的要求。晶体乙醛酸的收率为 95.5%~96.1%，熔点为 51~53℃，用红外光谱技术对其结构进行表征的结果表明，晶体乙醛酸的红外谱图与乙醛酸标准谱图基本吻合该工艺过程无三废污染，可实现清洁生产。

关键词：顺丁烯二酸酐 顺丁烯二酸 乙醛酸 臭氧氧化

乙醛酸是一种重要的有机合成中间体^[1-5]；随着乙醛酸应用范围的扩大及后继产品的开发，其市场容量不断加大，对产品的质量要求进一步提高。加速研制和开发乙醛酸及其系列产品，对发展我国的乙醛酸工业具有重要的意义。乙醛酸的合成方法主要有乙二醛硝酸氧化法^[6, 7]、草酸电解还原法^[8]、顺丁烯二酸酐臭氧氧化—试剂还原法^[9]。乙二醛硝酸氧化法存在设备腐蚀和环境污染问题，草酸电解还原法存在电极材料不理想、阳离子交换膜性能差和溶液蒸发量大等问题，而且两者制备的都是质量分数为 30%~50% 的乙醛酸水溶液，而乙醛酸水溶液由于含大量水，难以满足医药、食品等行业对高纯度晶体乙醛酸的需要。顺丁烯二酸酐臭氧氧化—试剂还原法的突出优点是污染小，后处理简单，可制得高纯度的晶体乙醛酸。但传统的顺丁烯二酸酐臭氧氧化—试剂还原法是用甲醇作溶剂，需要在

-45~-40℃及 1MPa 条件下进行，反应条件苛刻，并存在安全问题。

本工作采用臭氧氧化法制备晶体乙醛酸，通过正交实验确定了臭氧氧化反应的最佳条件，对减压蒸馏回收产物的再利用进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

顺丁烯二酸酐：分析纯。

XT4A 型显微熔点测定仪：北京市科仪电光仪器；Dionex 500 型离子色谱仪：美国 DIONEX 公司；GF-G-3-010G 型臭氧发生器：青岛国林实业有限责任公司；FTIR-510P 型红外光谱仪：美国 Nicolet 公司；鼓泡反应器：自制。

1.2 实验方法及工艺流程

称取 17g 顺丁烯二酸酐和一定量蒸馏水加入

鼓泡反应器内,于70℃下进行水解反应,生成顺丁烯二酸,待水解充分后通入臭氧,调整温度到反应温度。当反应至终点后,将反应液在1.6kPa、50~55℃条件下进行减压蒸馏以除去其中的甲酸和水等杂质,降温至2℃结晶,即得白色的晶体乙醛酸。臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的工艺流程见图1。

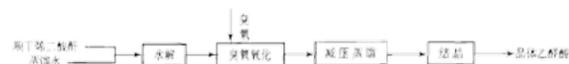


图1 臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的工艺流程

1.3 中试试验

将150kg顺丁烯二酸酐投入水解反应釜中,按比例加入一定量水,在60~70℃下进行水解反应。水解完毕后,将生成的顺丁烯二酸转移到氧化反应釜中,将臭氧发生器产生的高浓度臭氧气体通入氧化反应釜中,搅拌并控制反应温度使气液两相接触反应。当反应达到终点时,停止通臭氧气体。将反应液在1.6kPa、50~55℃条件下进行减压蒸馏,将馏出液冷却收集在接收罐中,剩余液体由釜底部排至结晶装置内,降温至2℃结晶。

1.4 分析方法

晶体乙醛酸的熔点用显微熔点测定仪测定;晶体乙醛酸的纯度采用离子色谱仪测定;用红外光谱技术对晶体乙醛酸的结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化反应条件的正交实验

制备晶体乙醛酸时,臭氧氧化反应过程的影响因素有反应时间、反应温度、顺丁烯二酸质量分数等。通过正交实验考察了反应时间(记为A, h)、反应温度(记为B, ℃)、顺丁烯二酸质量分数(记为C, %)对晶体乙醛酸收率的影响。正交实验因素水平及结果分别见表1、表2。从表2可见,各因素对产品收率影响的大小顺序为B>A>C,即反应温度对产品收率的影响最大,其次是反应时间,顺丁烯二酸质量分数对产品收率的影响最小。通过

正交实验确定的最佳条件为:反应时间8h,反应温度30℃,顺丁烯二酸质量分数30%。在此最佳条件下的晶体乙醛酸收率为97.1%。

表1 正交实验因素水平

水平	因素		
	A	B	C
1	6	10	20
2	7	20	30
3	8	30	40

表2 正交实验结果

编号	A	B	C	晶体乙醛酸收率, %
1	1	1	3	88.3
2	2	1	1	91.5
3	3	1	2	93.4
4	1	2	2	93.7
5	2	2	3	95.5
6	3	2	1	95.4
7	1	3	1	94.3
8	2	3	2	95.5
9	3	3	3	96.9
k_1	276.3	273.3	281.1	
k_2	282.6	284.7	282.6	
k_3	285.6	286.8	280.8	
R	9.3	13.5	1.8	

2.2 减压蒸馏回收产物的再利用

减压蒸馏出的甲酸水溶液,直接排掉会造成污染及浪费。为了探索利用方法,将顺丁烯二酸酐投入减压蒸馏出的甲酸水溶液中水解,水解结束后进行臭氧氧化反应制备晶体乙醛酸,考察了减压蒸馏出的甲酸水溶液循环利用时甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响,实验结果见图2。由图2可见,甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响不大,说明减压蒸馏出的甲酸水溶液可循环利用。

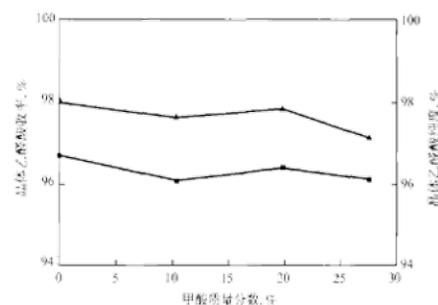


图2 甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响
·晶体乙醛酸收率; ·晶体乙醛酸纯度

2.3 中试试验

中试试验是在1m³水解反应釜与1m³臭氧氧化釜内完成的,控制反应条件:蒸馏水350kg,顺丁烯二酸酐150kg(水解后顺丁烯二酸的质量分数在30%左右),空气流量40m³/h,臭氧质量浓度78.29mg/L,曝气盘孔径50μm,臭氧氧化釜内反应温度30℃,氧化反应时间32h。调试稳定后,对连续3次合成的晶体乙醛酸与市售工业乙醛酸的质量组成进行了比较,试验结果见表3。

表3 中试试验结果

质量组成	晶体乙醛酸			市售工业乙醛酸
w(乙醛酸), %	97.2	97.4	97.7	≥97
w(顺丁烯二酸酐), %	0.8	0.8	0.7	≤1
w(草酸), %	2.0	1.8	1.6	≤2

由表3可见,中试试验结果与小试实验结果基本一致,晶体乙醛酸中乙醛酸的质量分数为97.2%~97.7%,达到了市售工业乙醛酸的要求。

制得的晶体乙醛酸的收率为95.5%~96.1%,熔点为51~53℃,晶体乙醛酸的红外谱图见图3。由图3可见,在3327cm⁻¹处出现了-OH的伸缩振动特征吸收峰,在1748cm⁻¹处出现了-C=O的伸缩振动特征吸收峰,在1218cm⁻¹处出现了-C-O的伸缩振动特征吸收峰,与乙醛酸标准红外谱图(见图4)基本吻合。

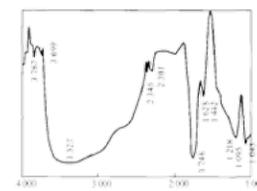


图3 晶体乙醛酸红外谱图

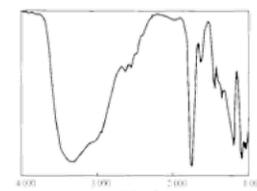


图4 乙醛酸标准红外谱图

2.4 三废情况

废液:该工艺过程产生的主要废液来自减压蒸馏过程中的甲酸水溶液,每生产1t晶体乙醛酸约产生3t甲酸水溶液。由于甲酸质量分数对晶体乙醛酸收率和晶体乙醛酸纯度的影响不大,因而甲酸

质量分数低于30%时,可作为溶剂代替蒸馏水回用。甲酸水溶液经循环利用后,甲酸质量分数超过30%后,可作为甲酸副产物出售或集中处理。

废气:原料臭氧有刺激性气味,经过氧化反应釜后大部分被吸收,流出的富氧气体通过专用回收装置回收,循环使用。气体产物中只有少量二氧化碳,可直接排放。

废渣:该工艺过程中无废渣生成。

3 结论

a)以顺丁烯二酸酐为原料、水为溶剂,用臭氧氧化法制备晶体乙醛酸的最佳条件为:反应时间8h,反应温度30℃,顺丁烯二酸质量分数30%。

b)减压蒸馏出的甲酸水溶液可循环利用。

c)中试试验结果表明,晶体乙醛酸中乙醛酸的质量分数为97.2%~97.7%,达到了市售工业乙醛酸的要求。晶体乙醛酸的收率为95.5%~96.1%,其红外谱图与乙醛酸标准红外谱图基本吻合。

d)该工艺过程无三废污染,可实现清洁生产。

参考文献

- [1] 孙建梅, 东玉武, 王景明. 乙醛酸的应用及生产方法探析. 天津化工, 2004, 18(1): 37~39
- [2] 陈兴权, 赵天生, 褚衍来等. 乙醛酸的合成及市场前景. 应用化工, 2003, 32(4): 5~8
- [3] 李兴存, 范金石. 乙醛酸的生产与市场研究进展. 化工进展, 2001, 20(8): 53~55
- [4] 徐兆瑜. 乙醛酸及其衍生物的开发. 四川化工与腐蚀控制, 2000.6(3): 38~47
- [5] 张淑英, 李勇, 郭燕文等. 乙醛酸衍生物的研究进展. 化学研究与应用, 2000, 12(2): 125~131
- [6] Schouteeten A, Christidis Y. Process for the manufacture of aqueous solutions of glyoxylic acid. US Pat Appl, US 5091566.1992
- [7] 李建生, 夏永宏, 林宁. 硝酸氧化乙二醛制备乙醛酸. 湖北化工, 1998, 15(6): 36~37
- [8] Michelet D. Preparation of glyoxylic acid. US Pat Appl, US 3779875.1973
- [9] Caprio V, Insola A. The kinetics of ozonation of glyoxylic acid in aqueous solution. Oxid Commun, 1985, 8(4): 263~276

臭氧氧化反应法制备 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸

□ 王力成 王静月 杨源源 大连福思达专用化学有限公司

摘要: 通过臭氧氧化四氢邻苯二甲酸酐的方法, 制备 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸 (简称 BTCA), 用熔点、质谱、红外表征, 合成产物与目标产物相符, 产物收率较高; 应用于免烫整理实验显示整理性能优于目前常用的 HD 整理树脂。

关键词: 免烫整理剂 丁烷四羧酸 制备

多羧酸类无甲醛免烫整理剂近几年受到企业、科研部门广泛的关注, 特别是 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸由于其优异的整理性能成为目前公认的效果较好的整理剂之一, 据文献目前合成 BTCA 的方法有多种^[1-4], 但是 BTCA 昂贵的价格是阻碍其工业化推广应用的主要因素^[5]。BTCA 较高的价格一方面由于其整理性能较好, 更主要的是由于较高的生产成本。为此, 我们从降低成本的角度出发, 通过选用价廉、易得的原料; 优化工艺路线^[6]、提高产品收率等方法综合考虑, 进行大量实验, 取得了一定进展, 提供一种新的合成方法。

1 反应机理^[6-9]

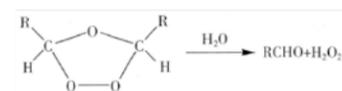
Harries, C. 从 1901 年开始对臭氧化反应进行研究, 之后经过不断的探索, 使臭氧化反应的机理及对臭氧化物分解的产物种类的定性研究日趋完善, 这一反应主要用与分析反应的组成和推断原料烯烃的结构, 随着研究的逐步深入, 其应用范围将不断扩大。

将含臭氧 (6%~8%) 的氧气通入液体烯烃中,

臭氧能迅速与烯烃作用, 生成分子臭氧化物, 分子臭氧化物不稳定, 立刻分解转化为臭氧化物。

臭氧化物能发生氧化断裂或还原断裂, 形成醛、酮或羧酸, 所形成产物的性质依赖于所用的方法和烯烃的结构。根据与臭氧化物反应的原料的不同可分为如下几种分解反应。

1.1 臭氧化物的水解反应



生成的醛与双氧水反应可部分生成羧酸

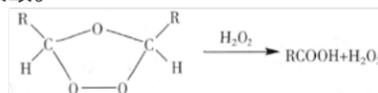


1.2 还原分解反应

烯烃的臭氧化物既可用还原剂进行还原分解, 也可进行催化氢化分解, 产物为羰基化合物。

1.3 氧化分解反应

臭氧化物用过氧化氢处理, 能使分解生成的醛氧化成羧酸。



2 合成实验部分

2.1 化学药品

四氢苯酐 (工业级, 天津公司供), 氧气, 臭氧发生器, 35% 双氧水。

2.2 BTCA 合成的反应路线

我们选用的起始原料四氢苯酐为工业级的, 其它原料都是工业易得的物料。

2.3 合成过程

1) 水解反应: 将四氢苯酐 78g (0.5mol) 加入 600ml 水中, 升温到沸腾进行水解反应, 反应 1h, 然后冷却降温, 备用。

2) 将氧气通入臭氧发生器生成臭氧, 将臭氧和氧气的混合气体以 1.5~3L/min 的速度均匀通入水解液中进行臭氧化反应, 并用高速搅拌器充分搅拌, 反应温度控制在 15~20°, 反应尾气用 KI 溶液吸收, 反应 8~15h, 停止通臭氧。

3) 在臭氧反应液中加入双氧水升温到 60~80°, 进行反应, 8~9h 后, 加入活性炭脱色, 随后冷却, 过滤出活性炭, 将滤液减压蒸发, 得干品为 BTCA 粗品 90g, 收率 78%。

3 合成结果讨论

3.1 产品 BTCA 的标定

1) 测试仪器。高效液相色谱仪/质谱联机系统 (美国惠普公司产, 型号 HP1100); 红外光谱仪 (日本分光 JASCO 公司产, 型号 FT/IR-430); 数字熔点仪

2) 外观。白色微黄粉末。

3) 熔点 180~185°C, 标准为 192~194°C, 本产品的熔点比标准低, 可能是由于产物中有部分原料没有充分反应, 使产品纯度不是很高导致, 但实验证明, 这并不影响本产品的整理效果。

4) 质谱分析。取臭氧氧化后的溶液样品进行质谱分析, 发现在 m/z=201.1 处有峰, 应该为产物 4 的碎片; 在 m/z=218 处有峰, 应该为产物 3 的碎片, 同时也发现 m/z=233 处有峰, 说明有部分 BTCA 产生。

取最终反应液进行质谱分析, 发现谱图中只有 m/z=233 的分子离子峰, 而 BTCA 的相对分子质量

为 234, 与分子离子峰相吻合。说明产物为目标产物, 而其它峰的丰度非常低, 说明大部分的原料都转化为目标产物。

3.2 产品收率

苯酐 19g (0.125mol) + 水 150g 放入自制的气液反应器中, 升温 100°, 回流进行水解反应 30~120min, 冷却到 15°, 以 1.5~3L/min 的速度通入臭氧与氧气的混合气, 打开搅拌, 开始臭氧化反应, 尾气用 KI 溶液吸收, 在通臭氧的过程中有泡沫产生, 凝聚在反应器壁, 所以反应 4h 后, 停止搅拌和通入臭氧, 将反应器瓶壁上的物料再混入反应液中, 继续反应 3~5h, 等到臭氧反应液成为无色透明液体, 停止反应, 得臭氧产物溶液 150g; 加入 35% 的 H₂O₂ 20g (0.2mol), 升温 75°, 反应 24h, 再加入活性炭脱色, 升温到 95°, 反应 7.5~10h, 用 KI 试纸测试, 试纸不变色, 冷却, 过滤掉活性炭, 将滤液减压蒸馏, 得白色晶体, 将其放入烘箱内烘干, 得产品 22.6g (0.097mol) (干重), 收率 77%, 外观微黄, 熔点 180~185°。

对臭氧化反应后的氧化反应进行重复实验, 结果见表 1。

表 1 氧化反应的重复性实验

反应时间 (t ₁)	反应温度 (t ₂)	褪色时间 (t ₃)	褪色温度 (t ₄)	总时间 (t _{1+t₃})	收率 (%)
12	80	2	84	14	75
11	78	4	80	15	75
13	76	3	76	16	84
19	87	4	86	24	78
15	92	10	92	25	71

在实验中发现, 臭氧能否与水解液充分反应是决定反应速度的关键。在实验过程中我们制作了专用的气体分布器, 并用高速搅拌充分搅拌, 极大的提高了臭氧化反应的速度。在收率实验中, 发现平均收率 76.6%。

4 应用实验

4.1 织物

用于整理的织物为 142g/m² 的纯棉白布。

4.2 应用设备

TFO/S.350 轧染装置 (英国 ROACHES 公司);

YG541A 织物折皱弹性测试仪（宁波纺织仪器厂），评定标准按 GB/T 3819-1997《纺织品织物折痕回复性的测定回复角法》；电子测色配色仪（美国 Hunter 公司）

4.3 配方
4.4 整理工艺
4.5 整理过程

将 BTCA、次亚磷酸钠、柔软剂按比例溶入去离子水中，过滤掉其中的杂质，配成整理液；将织物浸如整理液中 3~5min，充分润湿，然后按整理工艺进行轧制和焙烘，将焙烘后的织物用 40~50° 的水洗涤 3 次，再将织物按国家标准剪成测试样品进行测试。

4.6 实验结果

将准备好的样品按标准进行测试，结果见表 2。

表 2 织物整理实验

焙烘温度 /°C	弹性回复角		白度 WICIE	黄度 YI E313-98
	急弹 (T+W)	缓弹 (T+W)		
180	247	270	101	-8
190	273	285	98	-7
200	266	283	90	-5

注：未经整理的布急弹 (T+W)：187；缓弹 (T+W) 209；白度 CIE：125；黄度 YI：-16

由表 2 可知：整理后的棉布平均缓弹角为 279 度，比未经整理的提高 33%；白度平均 96，黄度平均 -6.6，白度越高，黄度越低，说明布越白，白度的降低、黄度的增加一方面由于在焙烘过程中高温所致，另一方面是由于整理剂本身对棉布在整理过程的影响。而本实验对白度、黄度的影响，其主要原因是由于高温所致，说明本整理剂对白度、黄度的影响不大。

4.7 BTCA 与国内现行免烫整理剂的比较

为了能够确认本工艺所制 BTCA 的整理效果，我们将目前生产中常用的免烫整理剂二羟甲基乙脲树脂（二羟甲基二羟基乙脲树脂的改性树脂，简称 HD），与 BTCA 进行折皱回复角，白度，黄

度等方面的比较。见表 3。

由表 3 可知，本产品的回复角、白度、黄度三个指标在相同整理条件下均优于 HD 树脂，而且在合成过程中没有甲醛，所以整理的棉布不含甲醛。

表 3 BTCA 与免烫整理剂的比较

配方 (g/L)	回弹	弹性		白度 CIE	黄度 YI
		急弹 (T+W)	缓弹 (T+W)		
BTCA 60	187	270	279	100	-10
次亚磷酸钠 15	120	225	260	100	-10
柔软剂 5					
HD 树脂 100	180	180	250	100	-7
MoO ₃ 150	180	180	250	100	-7

5 结语

1) 本工艺从提高产品收率、降低生产成本的角度出发，采用廉价的原料，用简单安全的工艺合成 BTCA，收率 75% 以上。

2) 经质谱验证，合成物分子与 BTCA 的分子相吻合。

3) 经红外光谱分析，合成物所含官能团与 BTCA 的一致。

4) 通过应用实验，本产品的整理效果优于 HD 树脂的整理效果，不含甲醛。

5) 本合成路线用廉价的市场有售的原料为起始原料，工艺路线简单，产品收率高，生产过程无三废，操作简单。

参考文献

[1] J 纪俊玲, 无甲醛整理剂 BTCA 的制备 [J]. 纺织助剂, 1999, 16(2):19-21.
 [2] 张俊彦, 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸的制备 [J]. 化学试剂, 1995, 17(2), 106:118.
 [3] US Patent 3, 284, 492(1996).
 [4] Eduardo Aurelio Casanova, et al.EP433260(1991).
 [5] 胡逊. 多元羧酸: 一种无甲醛免烫整理剂 [J]. 印染助剂, 1998, 15(5), 6-15.
 [6] United States Patent 5591893.
 [7] 陈迪炎. 烯烃臭氧氧化反应的讨论 [J]. 高等函授学报, 1999, 2, 31-34.
 [8] G.Mare, Loudon, Org Chem, 1984: 132-135.
 [9] 钱佐国. 译, W.Carruthers 著, 现代有机合成方法 [M]. 青岛海洋大学出版社, 1990.

油酸臭氧氧化法制取壬二酸的研究

□ 才震宇 乐清华 吴明熹 华东理工大学化学工程研究所

摘要：以工业级油酸为原料，醋酸为溶剂，MoO₃ 为催化剂，研究了臭氧氧化法制取壬二酸的过程。系统地考察了溶剂配比、反应温度、气体流量、臭氧浓度、催化剂配比等因素对各步反应的收率，以及壬二酸总收率的影响，并据此优选工艺条件。结果表明，适宜的工艺条件为：原料与醋酸质量比为 1：3，催化剂质量浓度为 0.5%，臭氧化温度为 20 ~ 25℃，臭氧浓度为 48.63mg/m³，氧化裂解温度为 90℃，氧气流量为 0.5L/min。在此条件下，壬二酸产品的总收率可达 72.42%。

关键词：油酸 臭氧化 氧化裂解 壬二酸

壬二酸 (Azelaic acid)，又叫杜鹃花酸，是一种重要的有机合成中间体，具有广泛的工业用途^[1]。目前国内外工业化的壬二酸制备方法主要有：硝酸法、高锰酸钾法、过氧化氢法等^[2]。针对这些方法存在的收率低 (<60%)，三废不易处理的问题（硝酸法产生 NO、NO₂；高锰酸钾法产生 MnO₂ 废渣；过氧化氢法需要高浓度的 H₂O₂，成本高），本文采用氧化能力强、选择性好、反应速度快，且反应结束后可自行分解而没有残留的臭氧氧化法^[3]。有关臭氧氧化法的研究，国外的方法是^[4]：将油酸和壬酸的混合物逆流和臭氧气体接触，再在锰盐的催化下，用氧气氧化。后来又在溶剂、催化剂的选择、物料接触方式等方面加以改进；国内关于臭氧氧化法的研究主要也是对以上条件加以改进，而气体条件对结果的影响鲜有研究，

而且上述研究只通过总反应收率来衡量过程中各因素对结果的影响，因而难以掌握真正影响反应结果的因素和总反应的控制步骤。鉴于以上原因，本文通过实验优选工艺条件，提高产品收率，并根据气液反应的特点，通过降低传质阻力来改善反应效果，通过测定过程中活性氧的浓度，掌握各步反应的影响因素和控制步骤。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

臭氧发生器：中通臭氧科技有限公司；电子恒速搅拌器：上海医械专机厂；气体流量计：上海医械专机厂；气相色谱仪：山东瑞红化工仪器有限公司。油酸：工业级，浙江象山宏炜制冰厂提供，含亚油酸 44.25%，油酸 40.69%；醋酸：AR，浓硫

酸：98%，四氯化碳：AR，液溴：AR，淀粉：AR
以上均为国药集团化学试剂公司；碘化钾：AR，三氯甲烷：AR，甲醇：AR，正庚烷：CP，三氟化硼-乙醚：以上均为上海凌峰化学试剂有限公司；三氧化钼：AR，上海菲达工贸有限公司。

1.2 实验步骤

反应分两步进行，首先是油酸臭氧化反应，接着是催化裂解反应，各步反应的操作步骤如下。

1.2.1 臭氧化反应

将原料油酸与冰醋酸按一定质量比加入四口烧瓶，放入恒温水槽，调节水浴温度，开启搅拌器使物料充分混合：打开臭氧发生器，调节臭氧发生量和进气流量，形成一定浓度的臭氧混合气，待臭氧发生器工作稳定后（大约 10~20min），将混合气通入四口烧瓶。反应一段时间后，物料颜色逐渐变浅，待溶液变为无色时，滴加 5%（体积分数）溴的四氯化碳溶液，若溴的颜色不消失，则表示溶液中不饱和双键已经完全被氧化^[6]，反应完全，停止通臭氧。

1.2.2 氧化裂解反应

臭氧化反应完成后，升高水浴温度至设定值，并按照实验要求加入一定量的催化剂 MoO₃，然后，向四口烧瓶通入氧气，在搅拌的作用下发生氧化裂解反应。反应过程中定时取样测定活性氧值，当活性氧值下降到一定数值（<10⁻⁵mol/g）反应完全，停止通入氧气。

1.3 分析方法

1.3.1 臭氧混合气体浓度的标定^[6]

臭氧发生器产生 O₃/O₂ 混合气体，其中臭氧浓度可通过调节臭氧发生器的臭氧产量，以及通入发生器的氧气流量来调节，因臭氧浓度直接影响反应结果，因此实验前需要对其进行测定。

操作步骤按照 CJ/T 3028.2-94 中所述。为保证数据准确，平行取样滴定三次，取体积的平均值

计算浓度，浓度计算公式如下：

$$c_{O_3} = \frac{V_1 \times c \times 24000}{V_2} (\text{mg/L})$$

其中：V₁—滴定用硫代硫酸钠体积，mL；
V₂—臭氧混合气体积，mL；
c—硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L。

1.3.2 活性氧值的测定

因第一步臭氧化反应生成的中间产物不稳定，难以用色谱方法检测其含量，因此，通常都是在两步氧化反应结束后，直接测定生成产物中壬二酸的含量，并以其总收率来衡量反应结果，因而难以掌握真正影响反应结果的因素和总反应的控制步骤。因此，本实验通过测定反应过程中臭氧化物活性氧值的浓度变化^[7]，来跟踪第一步臭氧化反应的进程和影响因素。具体步骤按照 GB/T 5538-1995 所述，用表观质量摩尔浓度来表示试样整体的过氧化值：

$$P_V (\times 10^{-5} \text{ mol/g}) = \frac{c_{Na_2S_2O_3} \cdot (V_1 - V_0)}{m} \times 50$$

其中：cNa₂S₂O₃—硫代硫酸钠溶液浓度，mol/g；
V₁—滴定用硫代硫酸钠体积，mL；
V₀—空白试验硫代硫酸钠体积，mL；
m—待测样品质量，g。

两步反应的收率、总收率计算公式如下：

(1) 臭氧化反应的收率：

$$\text{臭氧化物收率} = \frac{P_V \times M_1 \times (m_1 + m_2)}{m_1} \times 100\%$$

(2) 氧化裂解反应的收率：

$$\text{壬二酸收率} = \frac{m_3 \times c}{(m_1 + m_2) \times P_V \times M_3} \times 100\%$$

(3) 产品总收率：

$$\text{总收率} = \frac{m_3 \times c \times M_1}{m_1 \times M_3} \times 100\%$$

其中：P_V—实验测定活性氧浓度，mol/g；

m₁—油酸质量，g；
m₂—醋酸质量，g；
m₃—反应产物质量，g；
c—产物壬二酸质量分数，%；
M₁—油酸摩尔质量，g/mol；
M₃—壬二酸摩尔质量，g/mol。

1.3.3 产物分析

反应产物采用气相色谱测定其含量，由于产品是高沸点长碳链羧酸，直接用色谱分析结果不准而且会损坏柱子，因此，先对样品进行甲酯化^[8]。具体步骤如下：

称取样品约 500mg 置圆底烧瓶中，加入甲醇 5mL 和三氟化硼-乙醚 2mL，70℃ 水浴回流 5min，加入正庚烷 10mL，继续回流 3~5min，冷却至室温，加入饱和氯化钠溶液 10mL，轻摇，静置后取正庚烷层进色谱分析。

气相色谱条件为：HP-5 毛细管柱，（填料为 5% 交联苯基硅胶树脂，cross-linked 5% phenylsilicon gum phase: 30m × 320 μm, 0.25 μm）。初始柱温 100℃，升温速度 15℃/min，初始停留时间 2min，终止温度 230℃，进样器温度 230℃，检测器温度 250℃，分流比 100 : 1，载气流速 1.5mL/min，进样量 0.5 μL，柱前压 57.5kPa。

2 结果与讨论

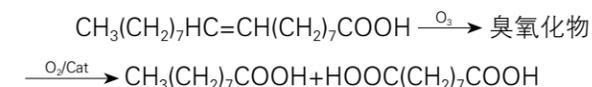
2.1 油酸臭氧化反应的机理^[9]

油酸臭氧化反应是氧化断链过程，分为臭氧化和氧化裂解两步，反应机理简述如下：

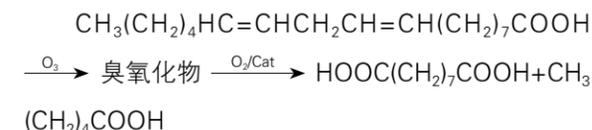
第一步臭氧化反应：臭氧与油酸或亚油酸分子中的双键形成 π 键复合物，π 键复合物经重排，生成起始臭氧化物 1, 2, 3- 三氧茂烷，该起始臭氧化物进一步分裂和重排，得到中间体臭氧化物 1, 2, 4- 三氧茂烷。

第二步氧化裂解反应：在催化剂作用下，臭氧化物 1, 2, 4- 三氧茂烷被氧气氧化裂解，生成壬二酸和壬酸。

总反应式如下：



亚油酸的反应与油酸类似，其余硬脂酸、软脂酸等饱和酸杂质不参与反应。



2.2 溶剂比对收率的影响

由于反应是气液两相反应，油酸的粘度大，对臭氧的溶解阻力较大，降低了臭氧在液相中的浓度，因而影响反应速度，而醋酸作为一种溶剂，不仅能稀释油酸和降低油酸的粘度，而且其本身对臭氧有较好的溶解性能，因此，有必要考察溶剂比，即醋酸 / 油酸的质量比对反应结果的影响。

在保持第二步氧化裂解反应条件不变（即 80℃，2% 质量比的催化剂，0.5L/min 氧气流量）的条件下，控制氧化反应温度为 25℃，气体臭氧浓度为 48.63mg/m³、流量为 1L/min，搅拌速度为 600r/min，反应 2.5~3h。考察不同溶剂比对臭氧化反应收率影响，结果如图 1 所示。

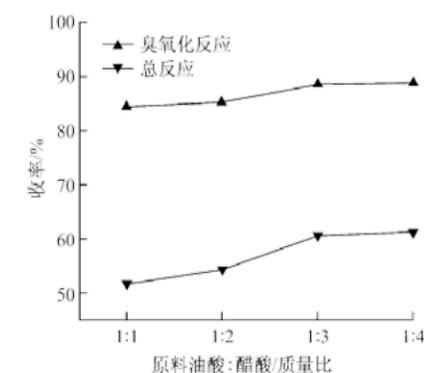


图 1 溶剂比对反应的影响

由图 1 可见,随着醋酸用量的增大,臭氧化反应的收率和产品总反应收率均增加,说明醋酸的添加确实可降低液膜传质阻力,加快气液反应速率。当溶剂比达到 1 : 3 以上时,壬二酸产品的总收率趋于稳定,说明适宜的溶剂比为 1 : 3 左右。

2.3 臭氧化反应温度对收率的影响

由于臭氧化反应是强放热反应,降低反应温度有利于提高平衡转化率,但是低温会降低反应速度,并导致油酸粘度增大,不利于气液接触,因此,有必要考察温度的影响。

在保持第二步氧化裂解反应条件不变(即 80℃, 2% 质量比的催化剂, 1L/min 氧气流量)的条件下,控制溶剂比为 1 : 3, 气体臭氧浓度为 55.82mg/m³, 流量为 1L/min, 搅拌速度为 600r/min, 反应 2.5~3h。考察不同温度对臭氧化反应收率的影响, 结果如图 2 所示。

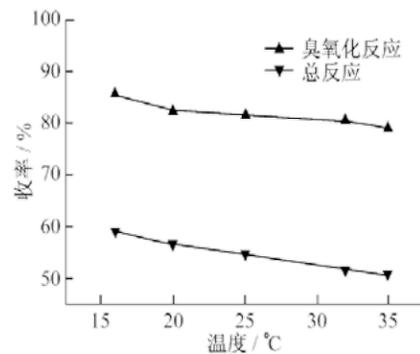


图 2 臭氧化温度对反应的影响

可见,随着温度升高,臭氧化反应的收率和总反应收率同步下降,说明在实验温度范围内,温度对平衡转化率的影响占主导地位,油酸粘度的影响因醋酸溶剂的加入而消除。降低温度对臭氧化反应是有利的,但从节能角度考虑,选择 20~25℃ 操作是比较理想的。

2.4 臭氧浓度的影响

在臭氧化反应中,含臭氧气体需经气相界面,

以扩散的方式通过气膜和液膜而溶入液体,在液相中与油酸发生反应,因此,反应速度受臭氧扩散速率的影响。为提高臭氧在气-液相的扩散速率,可采用两种办法:一是添加溶剂,以降低液相传质阻力,二是提高臭氧浓度,以增加气相传质推动力。

为了考察臭氧浓度的影响,在温度为 25℃, 溶剂比为 1 : 3, 混合气流量为 1L/min, 搅拌速度为 600r/min, 反应 2.5~3h, 通过改变臭氧浓度, 测定臭氧化反应收率的变化, 结果如图 3 所示。

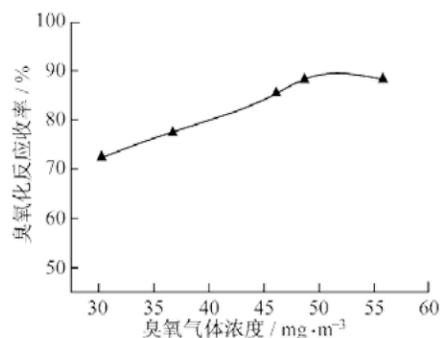


图 3 臭氧浓度对反应的影响

由图 3 可见,随着臭氧浓度的增大,收率明显提高,说明臭氧的扩散速率是反应过程的控制步骤,设法提高臭氧在气液两相的扩散速率是非常必要的。

实验表明,当臭氧浓度达到 48.63mg/m³ 时,收率趋于稳定。考虑到臭氧制备的成本,其浓度应控制在 45~50mg/m³ 为宜。

2.5 氧化裂解反应温度的影响

因第二步氧化裂解反应也是放热反应,因此,有必要考察温度的影响,以确定适宜的温度条件。

在保持第一步臭氧化反应条件不变(即 25℃, 溶剂比 1 : 3, 臭氧浓度为 55.82mg/m³, 流量为 1L/min)的情况下,控制裂解反应的催化剂用量为原料质量的 2%, 氧气流量为 1L/min, 搅拌速度为 600r/min, 反应 3.5~4h, 考察温度对第二步氧化裂

解反应收率的影响, 结果如图 4 所示。

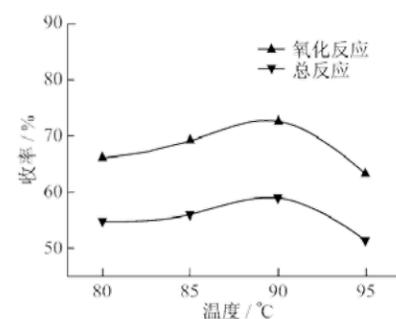


图 4 氧化裂解温度对反应的影响

由图 4 可见,随着温度的升高氧化反应收率提高,但在 90℃ 左右收率出现极大值。这是由于该反应为可逆放热反应,升高温度会产生两重作用,其一,提高反应速度,其二,降低平衡转化率,两者相互矛盾,在低于 90℃ 的温度范围内,反应速度的影响占主导地位,当温度高于 90℃ 后,平衡的影响占主导地位,因而出现极值。因此,90℃ 为适宜的反应温度。

2.6 氧气流量的影响

在氧化裂解反应阶段,控制适宜的氧气流量,对稳定操作,提高氧气利用率,减少气体夹带的溶剂损失是非常必要的。因此,本实验在保持臭氧化反应条件不变(即 25℃, 溶剂比 1 : 3, 臭氧浓度为 48.63mg/m³, 流量为 1L/min)的情况下,控制氧化温度为 80℃, 催化剂用量为 2%, 搅拌速度为 600r/min, 反应 3.5~4h, 考察氧气流量对反应收率的影响, 结果如图 5 所示。

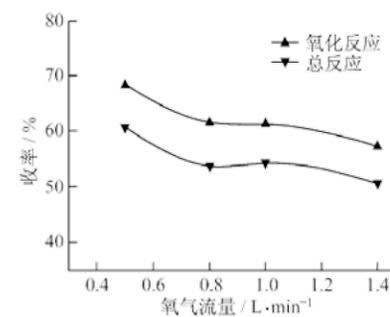


图 5 氧气流量对反应的影响

可见,反应收率随氧气流量增大而下降,这说明氧气浓度不是裂解反应的控制步骤,反应只需要少量氧气维持氧化氛围即可。氧气流量增大导致收率下降的原因可能是:(1) 气体夹带导致物料损失;(2) 过量氧气造成氧化过度,副产物增加。实验选择 0.5L/min 氧气流量为氧化反应流量。

2.7 催化剂用量的影响

氧化裂解反应比较困难,需要借助过渡族金属盐作为催化剂^[10]。本实验选用 MoO₃ 作为催化剂,在臭氧化反应条件不变(即 25℃, 溶剂比 1 : 3, 臭氧浓度为 48.63mg/m³, 流量为 1L/min)的情况下,控制氧化温度为 80℃, 氧气流量 1L/min, 搅拌速度为 600r/min, 反应 3.5~4h, 考察催化剂配比(与油酸原料的质量比, 以下同)对反应收率的影响, 结果如图 6 所示。

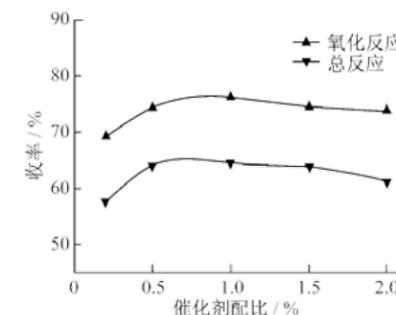


图 6 催化剂比对反应的影响

从图中可以看出,在实验选定的用量范围内,反应收率随催化剂浓度的升高而增大,在 1.0% 时趋于稳定,然后略微有下降的趋势。催化剂用量大于 0.50% 时,对收率的影响并不显著,而低于 0.50% 时,收率大幅下降。因此实验选择 0.50% 质量比为催化剂用量。

2.8 优化条件下的稳定实验

在确定的最优条件下(臭氧化阶段,原料与醋酸质量比为 1 : 3, 臭氧化温度为 20~25℃, 臭氧浓度为 48.63mg/m³, 氧化裂解阶段,温度为 90℃, 氧气流量为 0.5L/min, 催化剂添加量为

■ 科研文献

0.50%) 重复实验 3 次, 所得结果如表 1 所示。

表 1 优化条件下实验结果

实验序号	1	2	3
壬二酸产品收率/%	72.13	72.57	72.76

从表 1 可以看出, 在最优条件下取得较好的稳定性, 平均收率为 72.42%。

3 结论

以工业级油酸为原料, 醋酸为溶剂, 利用臭氧为氧化剂, MoO_3 为催化剂合成壬二酸, 系统地考察了反应条件后, 得到适宜的工艺条件为: 臭氧化阶段, 原料与醋酸质量比为 1 : 3, 臭氧化温度为 20~25℃, 臭氧浓度为 48.63mg/m³, 氧化裂解阶段, 温度为 90℃, 氧气流量为 0.5L/min, 催化剂添加量为 0.50%。在此工艺条件下得到的壬二酸总收率为 72.42%。

参考文献

- [1] 张亚刚, 吾满江·艾力. 新疆师范大学学报 [J], 2003, 22(3):46-50.
- [2] 陈焯璞, 史春薇. 化工科技市场 [J], 2006, 29(5):29-32.
- [3] 李英春, 宋湛迁. 精细石油化工 [J], 2003, 11(6):37-39.
- [4] Charles G, Alexander C, Herman F, et al. US:2813113[P], 1953.
- [5] 李良助, 宋艳玲编著. 有机合成原理和技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.147.
- [6] CJ/T 3028.2-94, 臭氧发生器臭氧浓度、产量、电耗的测量 [S].
- [7] GB/T 5538-1995, 油脂过氧化值的测定 [S].
- [8] 傅美景, 夏亚君, 何厚洪. 药学进展 [J], 2006, 30(8):365-367.
- [9] 约翰逊 RW 编, 陆用海, 胡征宇主译. 工业脂肪酸及其应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.378.
- [10] 孙自才, 吾满江·艾力. 应用化学 [J], 2006, 23(3):161-164.