

02
2024

化工技术与应用

Chemical Technology and Application

Volume 1 · Issue 2 · August 2024 3060-9291(Print) 3060-9283(Online)



化工技术与应用 Chemical Technology and Application

Volume 1 · Issue 2 · August 2024 3060-9291(Print) 3060-9283(Online)

Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.
Tel.: +65 62233839

E-mail: contact@nassg.org

Add.: 12 Eu Tong Sen Street #07-169 Singapore 059819



中文刊名：化工技术与应用

ISSN：3060-9291（纸质）3060-9283（网络）

出版语言：华文

期刊网址：http://journals.nassg.org/index.php/cta-cn

出版社名称：新加坡南洋科学院

Serial Title: Chemical Technology and Application

ISSN: 3060-9291 (Print) 3060-9283 (Online)

Language: Chinese

URL: http://journals.nassg.org/index.php/cta-cn

Publisher: Nan Yang Academy of Sciences Pte. Ltd.

《化工技术与应用》征稿函

期刊概况：

中文刊名：化工技术与应用

ISSN：3060—9291（Print） 3060—9283（Online）

出版语言：华文刊

期刊网址：http://journals.nassg.org/index.php/cta-cn

出版社名称：新加坡南洋科学院

出版格式要求：

- 稿件格式：Microsoft Word

· 稿件长度：字符数（计空格）4500以上；图表核算200字符

· 测量单位：国际单位

· 论文出版格式：Adobe PDF

· 参考文献：温哥华体例

出刊及存档：

- 电子版出刊（公司期刊网页上）

· 纸质版出刊

· 出版社进行期刊存档

· 新加坡图书馆存档

· 谷歌学术（Google Scholar）等数据库收录

· 文章能够在数据库进行网上检索

作者权益：

- 期刊为 OA 期刊，但作者拥有文章的版权；

· 所发表文章能够被分享、再次使用并免费归档；

· 以开放获取为指导方针，期刊将成为极具影响力的国际期刊；

· 为作者提供即时审稿服务，即在确保文字质量最优的前提下，在最短时间内完成审稿流程。

评审过程：

编辑部 and 主编根据期刊的收录范围，组织编委团队中同领域的专家评审员对文章进行评审，并选取专业的高质量稿件进行编辑、校对、排版、刊登，提供高效、快捷、专业的出版平台。

Database Inclusion



版权声明/Copyright

南洋科学院出版的电子版和纸质版等文章和其他辅助材料，除另作说明外，作者有权依据Creative Commons国际署名—非商业使用4.0版权对于引用、评价及其他方面的要求，对文章进行公开使用、改编和处理。读者在分享及采用本刊文章时，必须注明原文作者及出处，并标注对本刊文章所进行的修改。关于本刊文章版权的最终解释权归南洋科学院所有。

All articles and any accompanying materials published by NASS Publishing on any media (e.g. online, print etc.), unless otherwise indicated, are licensed by the respective author(s) for public use, adaptation and distribution but subjected to appropriate citation, crediting of the original source and other requirements in accordance with the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) license. In terms of sharing and using the article(s) of this journal, user(s) must mark the author(s) information and attribution, as well as modification of the article(s). NASS Publishing reserves the final interpretation of the copyright of the article(s) in this journal.

Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.

12 Eu Tong Sen Street #07-169 Singapore 059819

Email: info@nassg.org

Tel: +65-65881289

Website: http://www.nassg.org



化工技术与应用

Chemical Technology and Applications

Volume 1 · Issue 2 · August 2024
ISSN 3060-9291 (Print) 3060-9283 (Online)

主 编

李雪辉

Xuehui Li

编 委

沈来宏 Laihong Shen

张小松 Xiaosong Zhang

钟文琪 Wenqi Zhong

侍洪波 Hongbo Shi

- | | | | |
|----|--|----|---|
| 1 | 全自动蒸馏仪在柴油馏程测定中的应用探索
/ 成必贵 刘克诚 乔一强 付眉佳 贾俊琦 | 1 | Exploration of Application of Automatic Distillation
Instrument in Determination of Diesel Distillation Range
/ Bigui Cheng Kecheng Liu Yiqiang Qiao Meijia Fu
Junqi Jia |
| 4 | 石油企业特种设备安全管理现状与对策
/ 刘玉林 | 4 | Current Situation and Countermeasures of Safety Manage-
ment of Special Equipment in Petroleum Enterprises
/ Yulin Liu |
| 7 | 氢燃料电池中痕量杂质的检测方法验证
/ 刘斐靖 | 7 | Validation of Detection Methods for Trace Impurities in
Hydrogen Fuel Cells
/ Feijing Liu |
| 10 | 二甲双胍化学反应性的密度泛函理论及实验
/ 顾蔚 | 10 | Density Functional Theory and Experiment of Chemical
Reactivity of Metformin
/ Wei Gu |
| 13 | 反硝化滤池 + 臭氧氧化工艺在污水处理中的应用分析
/ 杨金璋 | 13 | Application Analysis of Denitrification Filter+Ozone
Oxidation Process in Wastewater Treatment
/ Jinzhang Yang |
| 16 | 化工废水排放对地下水污染的影响与环保治理对策
/ 王晓燕 孙凯祥 张越颖 | 16 | The Impact of Chemical Wastewater Discharge on Ground-
water Pollution and Environmental Protection Measures
/ Xiaoyan Wang Kaixiang Sun Yueying Zhang |
| 19 | 制药废气中挥发性有机物的处理与减排探讨
/ 秦国凤 | 19 | Discussion on the Treatment and Emission Reduction of
Volatile Organic Compounds in Pharmaceutical Waste Gas
/ Guofeng Qin |
| 22 | 煤化工废水处理技术分析
/ 葛正顺 | 22 | Analysis of Coal Chemical Industry Wastewater Treatment
Technology
/ Zhengshun Ge |
| 25 | 化工机械中的高性能材料应用与腐蚀防护研究
/ 张高 | 25 | Research on the Application and Corrosion Protection of
High-performance Materials in Chemical Machinery
/ Gao Zhang |
| 28 | 稠油降黏化学剂的优选与评价研究
/ 吴宁 | 28 | Optimization and Evaluation of Heavy Oil
/ Ning Wu |
| 31 | 苯加氢工艺流程优化研究
/ 张海波 | 31 | Research on the Optimization of Benzene Hydrogenation
Process Flow
/ Haibo Zhang |
| 34 | 甲醇合成工艺在新能源领域的应用前景与挑战
/ 郑晖 | 34 | Application Prospects and Challenges of Methanol Synthesis
Process in the Field of New Energy
/ Hui Zheng |
| 37 | 调节注入水离子类型提高采收率技术机理分析
/ 杨彬 | 37 | Mechanism Analysis of the Regulation of the Type of
Injected Water Ion
/ Bin Yang |
| 40 | 煤气生产甲醇气体净化工艺节能降耗技术综述及应用
分析
/ 黄会霄 | 40 | Overview and Application Analysis of Energy Saving and
Consumption Reduction Technology of Methanol Gas
Production
/ Huixiao Huang |
| 43 | 氮掺杂石墨烯电催化还原 CO ₂ 的研究现状
/ 侯龙慧 孙铭雪 于添博 杨欣蕊 王春浩 | 43 | Current Status of Research on Electrocatalytic Reduction
of CO ₂ by Nitrogen-doped Graphene
/ Longhui Hou Mingxue Sun Tianbo Yu Xinrui Yang
Chunhao Wang |

Exploration of Application of Automatic Distillation Instrument in Determination of Diesel Distillation Range

Bigui Cheng Kecheng Liu Yiqiang Qiao Meijia Fu Junqi Jia

Qingyang Petrochemical Branch, PetroChina Co., Ltd., Qingyang, Gansu, 745000, China

Abstract

The distillation range is an important quality control index of petroleum products and an important index for evaluating the evaporation performance of engine fuel. The composition of petroleum fractions can be judged by the distillation range. Daily in the determination of the distillation range of the use of manual distillation instrument, this method of testing requires special operation, distillation operation requires analysts to adjust at any time according to the situation, the operator's mastery of the analytical method and proficiency, determination of the distillation range of the electric furnace heating adjustment speed, as well as environmental temperature, air flow, etc., will have a great impact on the measurement results. In view of the current situation of unstable instruments and shortage of personnel, we evaluate the usability of the existing automatic distillation range tester.

Keywords

distillation range; comparison; analysis; deviation

全自动蒸馏仪在柴油馏程测定中的应用探索

成必贵 刘克诚 乔一强 付眉佳 贾俊琦

中国石油天然气股份有限公司庆阳石化分公司, 中国·甘肃 庆阳 745000

摘要

馏程是石油产品的重要质量控制指标,也是评价发动机燃料蒸发性能的重要指标,通过馏程可以判断石油馏分组成。日常在测定馏程时多使用手动蒸馏仪,此方法测试时需要专人操作,蒸馏操作时需要分析人员根据情况随时进行调节,操作人员对分析方法的掌握和熟练程度,测定中馏程电炉加热调节速度,还有环境温度、气流等都会对测定结果影响很大。针对目前仪器的不稳定和人员紧缺的现状,我们对班组现有的全自动馏程测定仪进行可使用性评估。

关键词

馏程; 比对; 分析; 偏差

1 引言

在现代实验室技术中,全自动蒸馏仪以其高效、精确和自动化的特点,已成为化学分析、制药、环保及农学等多个领域不可或缺的重要工具。全自动蒸馏仪集成了物理学中的蒸馏原理与先进的自动化控制技术,极大地提高了实验效率和数据准确性,同时降低了操作人员的劳动强度和安全风险。论文旨在深入探讨全自动蒸馏仪的工作原理、使用步骤以及其在实验室应用中的优势和挑战。

2 柴油馏程测定中使用的仪器

- ① PAC OptiDIST 702-ZJ-042 全自动常压蒸馏仪。
- ② 加热蒸馏测定仪。

3 柴油馏程测定中的测定方法

用量筒取 100mL 试样,全部倒入蒸馏烧瓶中,将装有

温度计的橡胶塞装在蒸馏烧瓶的颈部,然后将蒸馏烧瓶的支管紧密地装在冷凝管上;将取试样的量筒放入冷凝管下端的量筒冷却浴内,记录室温和大气压;打开电源开关,开始蒸馏,控制好初馏点在 5~15min 内馏出;全程控制好流速,保持在每分钟 4~5mL 且速度均匀,直到 90% 点馏出后,迅速调整电炉电压,要求 3~5min 必须到达终馏点;按标准对测定结果进行温度计和大气压修正后报告。按照标准方法要求,对全自动蒸馏仪的加热条件进行设定保存。

4 仪器准确度验证

4.1 温度测量系统的验证

按照方法要求,用校验液对全自动馏程仪的温度测量系统进行验证,用正十六烷 50% 回收体积温度和柴油标样进行全馏程蒸馏,与标准的规定值进行对比。正十六烷回收温度校验结果记录如表 1 所示。

4.2 标准样品比对分析

使用石油化工科学研究院的柴油馏程参考油对仪器进行准确度验证,柴油馏程参考油测定结果记录如表 2 所示。

由表 1、表 2 可见,正十六烷校验液 50% 回收体积的回

【作者简介】成必贵(1978-),男,中国甘肃定西人,助理工程师,从事分析检测、环境保护、安全生产研究。

收温度的测定和柴油标样的测定结果都误差较小，自动馏程仪的温度测量系统满足标准要求，可以开展后续的相关试验。

表 1 正十六烷回收温度校验结果记录

项目	1	2	3
正十六烷 50% 回收体积温度 (℃)	278.4	278.5	278.4
平均值 (℃)	278.4		
标准要求 (℃)	277~280		

表 2 柴油馏程参考油测定结果记录

回收体积	50%	90%	95%
参考油 1 (℃)	260.7	308.4	320.3
参考油 2 (℃)	260.4	308.2	320.1
标准证书示值 (℃)	260.2 ± 1.0	307.2 ± 2.8	319.6 ± 3.3
是否超差	否	否	否

5 精密度考察

5.1 重复性测定

对 9 组试样进行重复性和在线性测定，测定结果见表 3。

5.2 再现性测定

对 9 组试样进行重复性和在线性测定，测定结果见表 4。

通过对 9 组重复性和再现性比对试验，我们对测定结果统计发现，全部测定结果满足标准对重复性和再现性的要求。

6 检测过程注意事项

①应在不超过 6 个月的时间间隔对温度测量系统的校准予以验证。

②应在不超过 3 个月的时间间隔对液位跟踪系统的校准予以验证。

③大气压计的校验周期不超过 6 个月。

④量筒应按鉴定周期进行鉴定。

⑤取样按 GB/T 4756 操作，样品应有代表性，测定之前，试样应混合均匀。

⑥含水试样应进行脱水并过滤。

⑦量筒量取试样后，刻度线应调节准确，调整时液面弯月面下沿与刻度线齐平，且视线与刻度线齐平。

⑧为了防止试样测定过程中出现不规则爆沸，确保馏出速度稳定，要求测定时加入玻璃珠 2 粒，装样前检查蒸馏烧瓶完好性。

⑨冷凝管应清洗干净，无上次做样后的残留物。

⑩温度传感器安装位置准确，刻线与蒸馏烧瓶支管内侧下部齐平，且位于蒸馏烧瓶瓶颈中心位置，传感器上有积碳时应及时清除。烧瓶口橡胶垫及时更换，确保密封性完好，减少损失。

⑪测定前应检查各参数设置正确。

⑫测定结果发现异常或存在争议时，应按手动法重新测定。运行初期，每测定 20 次，建议用手动法进行 1 次比对，验证准确性。

⑬测定柴油馏程时，读取 95% 回收体积的回收温度后，建议停止加热，避免高温加热在烧瓶内形成积碳。

⑭高温加热油品，现场应有人监护，确保正确佩戴使用安全防护用品，遇到异常情况按紧急红色急停按钮。

表 3 柴油试样重复性测定结果统计表

试样罐号	样品编号	馏程回收温度 (℃)				
		初馏点	10%	50%	90%	95%
标准重复性	标准要求	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4
307-103A	1	180.3	216.1	262.7	339.4	357.8
	2	180.8	216.5	262.2	339	357.2
307-103C	1	187.5	220.6	263.8	339.5	359.3
	2	186.7	219.5	263.8	339.3	359.6
307-101B	1	186.8	219.8	265.9	340.4	358.5
	2	186.6	219.3	265.7	340.6	358.1
307-103A	1	186.4	221.3	267.2	340.9	358.1
	2	186.7	220.8	267	340.5	358.4
307-101A	1	178.3	204.9	254.4	332.7	354.5
	2	178.2	204.5	254.1	333.1	353.9
307-101B	1	179.3	208.3	259.0	339.7	359.2
	2	180.0	208.4	258.7	339.2	358.8
307-103A	1	187.6	221	267.2	342.3	361
	2	187.2	220.8	267.3	342.5	361.4
307-102	1	178.8	204.9	255.2	338.3	356.9
	2	178.6	205.1	255.4	338.2	356.7
307-103B	1	188.1	220.6	267.6	342.1	359.6
	2	187.3	220.8	267.6	342.8	360.7

结论：通过对以上 9 组数据的统计分析，重复性偏差在 0℃~1.1℃之间，均符合标准对偏差的要求。

表 4 柴油试样再现性测定结果统计表

试样罐号	测定方法	馏程回收温度（℃）				
		初馏点	10%	50%	90%	95%
标准再现性	标准要求	8.5	7.4	9.0	7.3	7.3
307-103C	自动法	187.5	220.6	263.8	339.5	359.3
	手动法	186.5	217.0	265.0	339.5	359.5
307-101B	自动法	186.8	219.8	265.9	340.4	358.5
	手动法	185.6	217.1	264.6	340.0	358.3
307-103A	自动法	186.4	221.3	267.2	340.9	358.1
	手动法	186.9	218.8	266.8	340.7	358.5
307-101A	自动法	178.3	204.9	254.4	332.7	354.5
	手动法	177.5	205.5	254.0	332.5	353.0
307-101B	自动法	179.3	208.3	259.0	339.7	359.2
	手动法	181.0	208.0	258.5	338.5	358.0
307-103A	自动法	187.6	221.0	267.2	342.3	361.0
	手动法	188.5	219.5	267.0	341.0	359.0
307-102	自动法	178.8	204.9	255.2	338.3	356.9
	手动法	176.0	203.0	255.0	338.0	355.0
307-103B	自动法	186.3	220.8	267.6	342.8	360.7
	手动法	186.0	218.4	265.9	342.0	359.0
307-101A	自动法	177.2	204.0	255.0	334.6	356.0
	手动法	177.5	202.5	253.5	335.5	354.5

结论：通过对 9 组数据的统计分析，再现性在 -1.7~+3.6 之间，均满足标准对再现性的要求。

7 结论

通过对 PAC OptiDIST 702-ZJ-042 全自动常压蒸馏仪号仪器温度测量系统的验证和重复性和再现性比对试验，所有测定结果都满足标准对试验结果的要求，可以在日常分析检验中进行试验使用，较高地提升工作效率和数据准确度，让工作向智能化发展。随着科技的不断进步和创新，我们有理由相信，全自动蒸馏仪将在未来实现更多的功能拓展和性能提升，为科研工作者带来更加高效、便捷的实验体验。同时，

为了更好地利用这一先进工具，实验人员也应不断提升自身技能水平，以适应科技发展带来的新挑战和新机遇。

参考文献

[1] GB/T 6536—2010[S].
[2] 侯慧玉,江建英,李广益.Diana700自动馏程仪在石油产品馏程测定中的应用研究[J].化工管理,2023(10):147-152.
[3] 王乾,李晨曦,宋春侠,等.高效液相色谱测定车用柴油中多环芳烃的研究[J].石油炼制与化工,2022,53(2):117-122.

Current Situation and Countermeasures of Safety Management of Special Equipment in Petroleum Enterprises

Yulin Liu

CNOOC Security Technology Service Co., Ltd., Tianjin, 300000, China

Abstract

The paper focuses on the current situation of safety management of special equipment in petroleum enterprises. Based on the analysis of the basic theories and practical cases of safety management of special equipment in the petroleum industry at home and abroad, a research method of questionnaire survey and on-site interviews is adopted to compare and analyze the current problems of safety management of special equipment in Chinese petroleum enterprises. Research has found that oil companies generally have problems with outdated safety equipment, inconsistent safety standards, and insufficient employee safety training in the management of special equipment safety. On this basis, the paper proposes countermeasures and suggestions to strengthen the updating and iteration of special equipment, unify safety standards, and enhance employee safety awareness and skill training. Through these measures, the safety management level of special equipment in petroleum enterprises can be effectively improved, ensuring the safe operation of production, which has important theoretical and practical significance for the safety production of Chinese petroleum enterprises.

Keywords

petroleum enterprises; special equipment; safety management; safety training; management strategy

石油企业特种设备安全管理现状与对策

刘玉林

中海油安全技术服务有限公司, 中国 · 天津 300000

摘 要

论文围绕石油企业特种设备安全管理现状展开, 在分析当前国内外石油行业特种设备安全管理的基础理论与实践案例的基础上, 采用问卷调查和实地访谈的研究方法, 对比分析中国石油企业特种设备安全管理的现状问题。研究发现, 石油企业在特种设备安全管理中普遍存在安全设备陈旧、安全标准不一、员工安全培训不足等问题。在此基础上, 论文提出了加强特种设备更新迭代、统一安全标准及增强员工安全意识和技能培训的对策建议。通过这些措施, 可以有效提升石油企业特种设备的安全管理水平, 确保生产安全运行, 对中国石油企业安全生产具有重要的理论与实践意义。

关键词

石油企业; 特种设备; 安全管理; 安全培训; 管理对策

1 引言

特种设备作为石油企业生产的核心部分, 其安全管理的有效性直接影响到企业的生产安全及效益。然而, 眼下在中国石油企业的实际运行中, 特种设备安全管理的问题引人深思。在现有安全设备日益陈旧、安全标准不一、员工安全培训不足等一系列问题面前, 我们有必要进一步深入了解当前石油企业特种设备安全管理的现状, 并寻求有效的解决策略。本研究通过分析、对比中国石油企业特种设备安全管理的现状, 明确存在的问题, 并在此基础上提出加强特种设备更新迭代、统一安全标准及增强员工安全意识和技能培训等

改进措施, 为解决石油企业特种设备安全管理的问题提供方向。

2 石油企业特种设备安全管理现状分析

2.1 国内外石油行业特种设备安全管理理论研究概述

在全球石油行业中, 特种设备的安全管理一直是确保生产安全与效率的重要内容^[1]。国外对于特种设备的安全管理已经形成了一系列较为完善的理论框架与实践模型。例如, 一些发达国家通过严格的法律法规和行业标准, 规范设备的设计、制造、检验和使用过程, 并强调定期检测和维护, 保障设备在生命周期内的安全性和可靠性。这些国家普遍采用先进的技术手段, 如数据监测和远程诊断技术, 实现对特种设备状态的实时监控。

与国际标准相比, 中国石油企业在特种设备安全管理方面起步较晚, 相关研究和实践经验较为不足^[2]。这主要体

【作者简介】刘玉林(1994-), 男, 中国山东茌平人, 硕士, 安全与职业健康工程师, 从事特种设备安全、企业员工安全教育培训、人机安全工程研究。

现为安全管理体系不够完善,缺少系统的法规和标准。一些研究指出中国石油企业往往重视设备的采购和使用环节,但忽视了对设备全生命周期的管理和维护,导致设备老化与故障频发。中国对于特种设备操作人员的培训也相对薄弱,这在一定程度上增加了安全隐患。

针对这些问题,近年来中国逐渐开始借鉴国际先进管理经验,努力提升自身特种设备的安全管理水平,包括加强法规建设、引入新技术手段和改进培训体系。这些措施旨在构建一个更为科学、规范的安全管理环境,以促进石油行业整体安全水平的提升。

2.2 中国石油企业特种设备安全管理的现状问题

中国石油企业在特种设备安全管理方面面临多重挑战。安全设备的老化是主要问题,许多设备由于长期使用和技术更新滞后,存在隐患,导致安全事故风险增大。现有设备的维护与保养不到位,也加剧了这一问题的严重性。安全标准的不统一,造成管理上的困境。不同企业和地区执行的标准存在差异,这种标准的多样性导致企业在安全管理中无所适从,增加了管理的复杂性和成本负担。员工安全培训的不足,是影响特种设备安全管理效果的重要因素。对于特种设备的复杂操作,员工的安全意识和技能水平决定了设备运行的安全性。但由于培训制度不健全和培训机会不充足,员工往往缺乏对设备安全操作的深入理解和认知。这些问题的存在,制约了石油企业安全管理水平的提升,对企业的持续安全运营构成严重威胁。提升设备本身的安全性能,规范安全标准,并加强员工的安全培训,是当前亟待解决的关键问题。

2.3 石油企业特种设备的常见安全问题及成因

石油企业特种设备经常面临一系列安全问题,这些问题源于设备老化、标准不一和员工培训不足等多方面的原因。设备老化导致其性能下降,易发生故障,引发安全隐患。许多石油企业的特种设备使用年限较长,未及时进行更新和技术升级,设备材质和设计难以满足现代生产要求,现有设备逐渐失去防护效能。由于缺乏统一的安全标准,各企业在设备管理和操作流程上存在较大差异,难以形成有效的安全管理体系。各地对特种设备的监管力度和标准实施情况不一,形成了明显的安全管理“短板”。员工安全意识和技能培训不足导致操作失误频繁,进一步加剧了设备安全问题。石油企业往往忽视对操作人员的安全教育和培训,员工对设备操作规程和安全注意事项认知有限,实际操作中难以有效遵循安全操作规程。由此可见,石油企业特种设备的常见安全问题及成因是多方面因素共同作用的结果,需要系统、综合的管理和提升策略加以解决。

3 中国石油企业特种设备安全管理问题研究

3.1 安全设备陈旧问题的现状和影响

石油企业特种设备在长期高强度的运行中,设备陈旧问题日益凸显。设备陈旧不仅影响正常生产效率,还给安全

运行带来严峻挑战。现阶段,许多石油企业的特种设备已超过使用年限,由于设备老化,故障频发,维护成本上升,且一些关键零部件已停产或难以采购,导致维修难度加大。这种设备老化现象直接影响生产安全性,增加了事故的隐患。

设备陈旧带来的安全风险主要体现在多个层面。老化的设备在高温、高压等极端操作条件下容易发生损坏,增加了生产装置失效的可能性。设备老旧导致检测和监控精确性下降,使得潜在的安全隐患难以及时发现。陈旧设备往往不能充分适应现代化自动化操控的要求,使得应急响应速度和效率受到限制。

这些问题对石油企业的安全生产构成了严峻挑战,可能导致严重的人身和财产损失。为此,石油企业亟须采取有效的措施进行设备更新,不仅是从技术层面进行改造,更需从管理层面提升,定期评估设备状态,规划更新策略,以确保设备在最佳状态下运行,从而保障企业的整体安全 and 生产持续性。

3.2 安全标准不一问题的现状和影响

安全标准不一的问题在中国石油企业特种设备安全管理中表现突出,严重影响了安全管理的有效性和一致性。不同石油企业,甚至同一企业内的不同部门,往往采用不一致的安全标准。这种不一致性主要源于对国际标准、国家标准以及企业内部标准的不统一理解和执行。由于石油行业涉及设备类型复杂多样,各类设备在设计、制造、检验、使用等环节遵循不同的标准,这进一步加剧了安全标准的不统一。这些问题导致实践中存在安全措施彼此冲突或重复的现象,从而可能增加安全风险。

安全标准的不统一不仅增加了企业的管理成本,还造成了员工在安全操作中产生困惑和执行偏差,直接影响石油企业特种设备整体安全性。一旦出现安全事故,因标准不一而导致的责任界定困难也会进一步影响事故处置的及时性和有效性。安全标准不统一使得企业在国际市场上面临更大的合规压力,影响企业的国际竞争力。解决安全标准不一的问题,对于提高石油企业特种设备的安全管理水平具有重要意义^[9]。协调和统一各类安全标准,是实现石油企业安全管理系统化、规范化的关键。

3.3 员工安全培训不足问题的现状和影响

石油企业特种设备安全管理中,员工安全培训不足的问题对整体安全水平造成显著影响。现阶段,许多企业在安全培训中的投入力度与频次仍显不足,常见于培训内容滞后于技术发展,且缺乏系统化与针对性。这种现状导致员工在实际操作中特种设备的安全意识薄弱,应对突发事件的能力不足。不同层级员工的培训需求并未得到充分重视,培训形式单一,难以激发员工的学习热情,从而影响培训效果。由于员工培训的不完善,特种设备的操作风险增大,设备故障率攀升,可能引发安全事故,最终对企业的生产效率和安全生产形象造成不利影响。

4 提升石油企业特种设备安全管理的对策与建议

4.1 特种设备更新迭代对策

特种设备更新迭代是提升石油企业安全管理水平的重要举措。在实现设备的持续改进和升级中,应采取系统性和高效性的策略。应建立系统化的设备更新机制,定期评估现有特种设备的性能和安全状况,并依据评估结果制定更新计划。

在设备采购和更新过程中,需要重视新技术和新材料的应用,通过引进智能化、自动化程度高的设备,提升整体安全性和操作效率。与设备制造商和科研机构建立合作关系,形成设备研制和更新的协同创新机制,可有效提高设备的技术含量和可靠性。

应优化设备的选型和配置,以满足不同生产工艺和环境条件的需求。在设备选型过程中,须全面考虑设备的性能、安全标准、使用寿命等因素,确保选购的设备在经济性、安全性、适用性方面具有竞争优势。加强设备的标准化管理,依照国际先进标准和国内相关法规,对设备的选型、安装、运行和维护进行全方位管理。

企业内部还需设立专项更新资金,保障更新迭代工作的持续推进。定期开展设备更新效能评估,通过数据分析和效益测评,确保设备更新工作的科学性和实际效果。需制定和实施严格的设备维护和保养计划,延长设备使用寿命,减少更新频次,最终实现特种设备的高效利用和可靠运行。

4.2 统一安全标准的对策与建议

石油企业特种设备的安全管理亟须统一安全标准,以避免标准不一致带来的安全隐患和管理混乱。建立统一的安全标准时,应充分考虑国际国内先进管理经验与实践案例,结合本土企业的实际情况,制定出切实可行的规范性文件和指南。国家层面的监管机构应牵头制定相关标准,并组织专家和行业代表共同参与,确保标准的科学性和适用性。石油企业应在企业内部全面推行这些统一的标准,确保所有特种设备的设计、制造、安装、运行、维护都符合国家规定。

为了保证统一标准的执行效果,需建立严格的监督和考核机制,对违反标准的行为进行严肃处理。定期组织第三

方机构进行安全评估,确保企业的特种设备管理持续符合标准。企业还应建立内部培训体系,定期对员工进行安全标准的教育与培训,增强员工的标准意识和操作技能。信息化手段的应用也必不可少,通过数字化管理平台,对特种设备的安全实现实时监控、信息共享和风险预警,从而进一步提升标准实施的效率和效果。

4.3 增强员工安全意识和技能培训的对策与建议

员工安全意识和技能培训在石油企业特种设备安全管理中具有重要作用,可通过以下对策与建议提升员工的安全意识和技能。制定系统性的安全培训计划,包括定期开展安全知识讲座和实际操作培训,确保员工掌握最新的安全操作规范和设备维护技能。利用现代信息技术,如虚拟现实(VR)和增强现实(AR)技术,模拟真实场景进行培训,提高培训的实效性。建立完善的安全考核与激励机制,对表现优异的员工给予奖励,营造良好的安全文化氛围。

5 结语

论文聚焦于石油企业特种设备的安全管理,详尽地分析了中国当前石油企业在特种设备安全管理方面的实际困境。发现在中国的石油企业中,特种设备陈旧,安全标准不统一,员工缺乏必要的安全培训等问题众多。基于此,本研究进一步提出了针对性的对策和建议:更新并迭代特种设备,统一安全标准,以及强化员工的安全意识和技能培训。预期通过这一系列的措施,能够显著提高中国石油企业特种设备的安全管理水平,确保工业生产的稳定运行。尽管这些对策并不能完全解决上述问题,但其具有很大的操作性和直接效果,对于改善中国石油企业的特种设备安全管理具有重要的理论和实践价值。未来,还需要继续发掘石油企业特种设备管理的其他可能性,拓宽管理方法和技术,让安全管理的效果更上一层楼。

参考文献

- [1] 尚丽鸽.特种设备安全管理对策探究[J].中文科技期刊数据库(全文版)经济管理,2022(1):225-227.
- [2] 董京龙,殷建忠,王宁辉,等.石油企业特种设备安全管理现状与对策[J].中国特种设备安全,2020,36(11):70-72.
- [3] 刘建平.特种设备安全管理现状及对策[J].信息周刊,2020(6):481.

Validation of Detection Methods for Trace Impurities in Hydrogen Fuel Cells

Feijing Liu

Beijing BCT Technology Ltd., Beijing, 100010, China

Abstract

As the energy carrier of fuel cell vehicles, the quality of hydrogen will directly affect the operation and life of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Various microtrace impurities in hydrogen will have different effects on fuel cells, among which, industrially produced hydrogen contains impurities such as hydrogen sulfide and carbonyl sulfur, and hydrogen sulfide and carbonyl sulfur will poison the catalyst layer of the fuel cell. The performance of fuel cell energy storage declines, affecting battery life. Hydrogen sulfide is adsorbed on the surface of the fuel cell catalyst, reducing the catalytic activity. Hydrogen sulfide cannot be “shed” after adsorption, and even if the sulfur content is very low, the effect on fuel cell performance is irreversible, which means that the lower the detection limit of hydrogen sulfide, the better. Based on the above conclusions, combined with the current detection standards, this paper discusses and optimizes the application of the detection of trace sulfides in hydrogen fuel cells, which may further improve the detection of impurities in hydrogen fuel.

Keywords

hydrogen fuel cell; trace impurity detection; method validation

氢燃料电池中痕量杂质的检测方法验证

刘斐靖

北京博赛德科技有限公司, 中国 · 北京 100010

摘 要

氢气作为燃料电池汽车的能量载体,其质量的优劣将直接影响质子交换膜燃料电池(PEMFC)的运行和寿命正常与否。氢气中各种微量杂质对燃料电池会产生不同的影响,其中,工业生产的氢气中含硫化氢、羰基硫等杂质,硫化氢和羰基硫会使燃料电池催化剂层中毒。燃料电池储能性能衰退,影响电池寿命。硫化氢吸附于燃料电池催化剂的表面,使催化活性降低。硫化氢吸附后无法“脱落”,即使硫含量非常低,对燃料电池性能造成的影响也是不可逆的,这意味着仪器对硫化氢的检出限越低越好。论文基于以上结论,结合现行检测标准,对氢燃料电池中痕量硫化物的检测开展应用讨论及优化,可能会对氢燃料中的杂质检测有进一步的提升空间。

关键词

氢燃料电池;痕量杂质检测;方法验证

1 引言

氢气作为一种重要的工业气体,其制备方法多样,具体选择取决于原料、能量来源、成本和设备情况,以及所需氢气的纯度和用量。电解水制氢是一种利用电能将水分解成氢气和氧气的方法。该方法可以直接获得高纯度的氢气(99.7%以上),但成本较高,主要用于研究领域。水煤气法制氢是利用无烟煤或焦炭与水蒸气在高温下反应生成水煤气,然后通过一系列净化和转化过程,最终得到高纯度的氢气,小型合成氢厂,一般采用此法。蒸汽重整法是目前工业制氢的主要方法之一,该方法通过高温蒸汽与天然气、液

化石油气或煤等原料反应,生成氢气和二氧化碳。通过催化剂的作用,可以同时获得一些其他有用的物质,如甲醇和一氧化碳。蒸汽重整法具有较高的效率和经济性,大型合成氢厂,一般采用此法。

氢燃料电池,是一种通过化学反应来利用氢能的发电装置,工作过程中只生成水,实现了真正意义的零排放。相比传统燃烧燃料的方法,氢燃料电池有着更高的能源转化效率和更低的排放,成为未来环保能源的重要技术之一。氢燃料电池车的工作原理是:水电解的“逆”装置,主要由3部分组成,即阳极、阴极、电解质。其阳极为氢电极,阴极为氧电极。通常,阳极和阴极上都含有一定量的催化剂,用来加速电极上发生的电化学反应。两极之间是电解质。以质子交换膜燃料电池(PEMFC)为例,其工作原理是氢气通过管道或导气板到达阳极,在阳极催化剂的作用下,1个氢

【作者简介】刘斐靖(1986-),女,中国北京人,本科,工程师,从事分析化学研究。

分子解离为2个氢质子,并释放出2个电子,阳极反应为: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。在电池的另一端,氧气(或空气)通过管道或导气板到达阴极,在阴极催化剂的作用下,氧分子和氢离子与通过外电路到达阴极的电子发生反应生成水,阴极反应为: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$,总的化学反应为: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ 。电子在外电路形成直流电。因此,只要源源不断地向燃料电池阳极和阴极供给氢气和氧气,就可以向外电路的负载连续地输出电能。但是若氢气中含有杂质尤其是硫化氢,就会对电池产生不能恢复的损坏因此,检测氢气中痕量物质是影响氢燃料电池使用寿命的关键因素。

2 执行标准

国家现行标准为 GB/T 37244—2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》,其中规定需要检测总硫、甲酸、甲醛、总烃、氧、氦、氮、二氧化碳、一氧化碳、氨、颗粒物、总卤化物。而总硫的测试标准为 ASTM D7652—2011,甲醛的测试标准为 GB/T 16129—1995,甲酸的测试标准为 ASTM D7653—2018。氢气作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)汽车使用的燃料,GB/T37244—2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中明确规定氢气纯度大于99.97%,各个杂质组分含量限值要求,限值标准中规定单类杂质的最大浓度如下:水(H_2O) $5\mu\text{mol/mol}$ 、总烃(按甲烷计) $2\mu\text{mol/mol}$ 、氧(O_2) $5\mu\text{mol/mol}$ 、氦(He) $300\mu\text{mol/mol}$ 、总氮(N_2)和氩(Ar) $100\mu\text{mol/mol}$ 、二氧化碳(CO_2) $2\mu\text{mol/mol}$ 、一氧化碳(CO) $0.2\mu\text{mol/mol}$ 、总硫(按 H_2S 计) $0.004\mu\text{mol/mol}$ 、甲醛(HCHO) $0.01\mu\text{mol/mol}$ 、甲酸(HCOOH) $0.2\mu\text{mol/mol}$ 、氨(NH_3) $0.1\mu\text{mol/mol}$ 、总卤化合物(按卤离子计) $0.05\mu\text{mol/mol}$ 、最大颗粒物浓度 1mg/kg 。

3 检测要点

3.1 检测统一性

现在还没有成熟的设备可完成甲醛,甲酸,硫化物的同时检测检测。现有检测设备及检测方法检出限高,自动化程度低,操作工作量大,并且单个方法只能分析一类物质,不能实现多类物质的分析。

3.2 提高检出限水平

文中提到即使氢气中含有少量硫化物,对燃料电池性能造成的影响也是不可逆的,因此 H_2S 检出限越低越好。英国国家物理实验室(NPL)致力于氢燃料中各类杂质的分析方法开发^[1],对硫化物和甲醛的分析技术则分别以直接进样的GC-SCD和GC-MS为主。ASTM D7892^[2]中采用预浓缩-GC-MS法测定甲醛,预浓缩400mL时方法检出限可达 1.0nmol/mol ;NPL采用直接进样方式得出甲醛的检出限与限值相当。因此,采用预浓缩进样是提高检出限水平和分析痕量杂质能力的有效途径。

3.3 减少吸附

硫化物、甲醛以及甲酸等杂质的吸附不稳定性,采样容器内表面必须做充分硫钝化处理,以避免杂质损失和样品之间的交叉污染。按照国际标准ISO 19880-1:2020^[3]中规定的步骤对不同纯化工艺的氢气进行采样,采样之前,容器清洗通过抽真空至 0.1kPa 或更低水平,再充入超高压氢气进行重复抽空和加压。采完样应即刻送至实验室分析。

4 方法应用

4.1 实验材料

①硫化物(10种)甲醛和甲酸标气:根据实验需求配置到合适的浓度。

②分析色谱柱:DB-1($105\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 5.0\mu\text{m}$)。

4.2 分析设备

①前处理设备:BCT 970D动态稀释仪,北京博赛德科技有限公司。

BCT 990H预浓缩仪,北京博赛德科技有限公司。

②检测设备:气相色谱—质谱联用仪,配有SCD检测器。

4.3 仪器原理和条件

①BCT 970D动态稀释仪原理:根据泊肃叶定律,采用限流器结合高精度压力控制装置的方式,对气体流量进行控制和调节,实现对样品/标气的稀释,可以增加待测样品的浓度范围和标准曲线的动态范围。

②BCT 990H浓缩仪原理:结合了EPA TO15和HJ 759标准方法对浓缩系统硬件及质控要求,在常规预浓缩仪的基础上进行了硬件改造,适合杂质的痕量分析,可对12种杂质组分的样品检测分析。

③分析仪器条件:柱温(程序升温): 35°C (保持10min) $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ (保持10min)。

离子源: 230°C ;四级杆: 150°C 。

扫描方式:选择离子扫描。

4.4 前处理设备结构和功能描述

4.4.1 动态稀释仪

该设备采用动态稀释的原理对标准气体/样品进行稀释,稀释完成的标气/样品可直接进行分析,中间无需存储容器,降低了目标组分的反应机会,提高了稳定性。并且采用音速喷嘴的稀释原理,通过控制喷嘴两端的压力,来实现控制流速的目的,避免使用质量流量计,可实现气体经过的全部管路都经过惰性涂覆,避免交叉污染,防止高沸点物质残留和硫化物,醛酮类物质吸附。可直接和浓缩系统连接,直接稀释样品,满足高浓度样品分析的需求,也可稀释标气,制作标准曲线。

4.4.2 预浓缩仪

可实现不同基质的样品体积测量,如氢气基质、 CO_2 基质等。通过EVC电子体积控制,主机内置真空罐,通过测量内置真空罐在进样前后的压差,从而得到精确的进样体积。

无需质量流量计在体积计量之前的气体平衡过程，对小体积计量更准确。样品流路全部惰性化处理，避免硫化物、甲醛、甲酸等易吸附组分在管线内吸附，保证高的回收率。专用的捕集阱设计，80℃即可完成硫化物、甲醛、甲酸等组分的解析，避免高温导致甲酸等热不稳定组分的分解；捕集阱解析率可达 100%，全部组分无损失转移，提高检出限水平。聚焦阱采用气加热和电加热混合设计，聚焦温度可低至 -196℃，进样模式时采用气加热，升温速率≥ 1000℃ /min，充分保证被测组分瞬间解析，提高整个系统的灵敏度。烘烤系统模式时采用电加热，除节省加热气外，电加热还能提高系统的除杂效率。

4.5 测试结果

所有测试结果详见表 1。

表 1 甲醛、硫化物、甲酸的各指标测试结果

序号 ^{e1}	化合物 ^{e1}	检出限 (nmol/mol) ^{e2}	精密度 (%) ^{e2}	回收率 ^{e2} % ^{e2}	相关系数 R ² ^{e2}
1 ^{e2}	硫化氢 ^{e2}	0.008 ^{e2}	7.3 ^{e2}	93 ^{e2}	0.9994 ^{e2}
2 ^{e2}	羰基硫 ^{e2}	0.001 ^{e2}	8.9 ^{e2}	102 ^{e2}	0.9976 ^{e2}
3 ^{e2}	甲硫醇 ^{e2}	0.006 ^{e2}	4.8 ^{e2}	99 ^{e2}	0.9998 ^{e2}
4 ^{e2}	乙硫醇 ^{e2}	0.010 ^{e2}	2.4 ^{e2}	100 ^{e2}	0.9989 ^{e2}
5 ^{e2}	二甲硫醚 ^{e2}	0.003 ^{e2}	4.9 ^{e2}	107 ^{e2}	0.9996 ^{e2}
6 ^{e2}	二硫化碳 ^{e2}	0.001 ^{e2}	2.3 ^{e2}	104 ^{e2}	0.9997 ^{e2}
7 ^{e2}	甲基乙基硫醚 ^{e2}	0.002 ^{e2}	7.9 ^{e2}	100 ^{e2}	0.9998 ^{e2}
8 ^{e2}	噻吩 ^{e2}	0.001 ^{e2}	9.6 ^{e2}	103 ^{e2}	0.9999 ^{e2}
9 ^{e2}	二乙硫醚 ^{e2}	0.007 ^{e2}	6.5 ^{e2}	109 ^{e2}	0.9979 ^{e2}
10 ^{e2}	二甲二硫醚 ^{e2}	0.001 ^{e2}	8.4 ^{e2}	105 ^{e2}	0.9999 ^{e2}
11 ^{e2}	甲醛 ^{e2}	0.250 ^{e2}	1.8 ^{e2}	103 ^{e2}	0.9991 ^{e2}
12 ^{e2}	甲酸 ^{e2}	20 ^{e2}	0.2 ^{e2}	108 ^{e2}	0.9992 ^{e2}

4.5.1 线性范围与标准曲线的建立

用动态稀释装置稀释 10 种硫化物标气浓度分别为 0.2nmol/mol、0.4nmol/mol、0.8nmol/mol、1.6nmol/mol、2.4nmol/mol、3.2nmol/mol、4nmol/mol，稀释甲醛标气浓度分别为 1nmol/mol、2nmol/mol、5nmol/mol、10nmol/mol、20nmol/mol、40nmol/mol、50nmol/mol，稀释甲酸标气浓度分别为 10nmol/mol、20nmol/mol、50nmol/mol、10nmol/mol、20nmol/mol、40nmol/mol、50nmol/mol。通过预浓缩仪 + GCMS+SCD 分析后，12 种物质曲线的相关系数均达到 0.99 以上（甲酸为二次拟合线性）。

4.5.2 方法精密度

选择 12 种物质检出限浓度的 4~5 倍浓度，连续进样 7

次，测得的平均相对标准偏差为精密度，该实验选取 10 种硫化物的浓度为 0.5nmol/mol，甲醛浓度为 4nmol/mol，甲酸浓度为 40nmol/mol。

4.5.3 方法检出限

遵循 HJ 168 中的规定，用可检出浓度的 2~5 倍的标气做重复实验，即可得出标准偏差，按照给定分析方法的全过程进行处理和测试。

计算公式如下：

MDL=T×S

式中：MDL——方法检出限；

T——3.143，常量；

S——标准偏差。

4.5.4 空白加标回收率

12 种痕量杂质组分空白加标回收率均落在 90%~110% 范围以内，加标本底为高纯氮气或氦气，加标浓度：硫化物的浓度为 0.5nmol/mol，甲醛浓度为 4nmol/mol，甲酸浓度为 40nmol/mol。

5 结语

氢气中杂质度分析系统可满足氢气中甲醛，硫化物，甲酸的分析需求，检出限可满足国标中 GB/T37244—2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中规定限值要求，并低于限值至少 1 个数量级，操作过程捕集阱温度控制，体积计量全部自动化控制，自动化程度高。该系统采用专用阱，克服了填料阱的残留、解析速度慢、载气流速大、被测物质易分解，无法分析甲酸等物质的缺点，实现了单次分析硫化物，甲醛和甲酸多种物质的目的。

参考文献

[1] BROWM A S, VARGHA G M, DOWMEY M L, et al. Methods for the Analysis of Trace-Level Impurities in Hydrogen for Fuel Cell Applications: NPL Report AS 64[R]. Teddington: National Physical Laboratory, 2011.

[2] ASTM International. Standard test method for hydrogen purity analysis using a Continuous Wave Cavity Ring-Down spectroscopy analyzer: ASTM D 7941-14[S]. United States, 2014.

[3] International Standardization Organization, Gaseous hydrogen-Fuelling stations-Part 1: General requirements: ISO19880-1:2020[S]. Switzerland: ISO, 2020.

Density Functional Theory and Experiment of Chemical Reactivity of Metformin

Wei Gu

Zhejiang Fangyuan Testing Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 310018, China

Abstract

Metformin, as a highly effective hypoglycemic drug, plays an important role in the treatment of type 2 diabetes. However, due to its poor fat solubility and gastrointestinal discomfort, the optimization and modification of its structure, especially the development of prodrug forms, have significant clinical value. In this study, density functional theory (DFT) was used to investigate the chemical properties of metformin, including the single point energy and quantum chemical reactivity index of its different tautomers. In addition, the transition states and reaction pathways between different isomers were discussed in depth. Based on these findings, the mechanism of interaction between metformin and electrophiles was preliminarily investigated and verified by chemical synthesis experiments. This provides a theoretical insight into metformin's unique properties in chemical reactions.

Keywords

metformin; triazine compounds; density functional theory

二甲双胍化学反应性的密度泛函理论及实验

顾蔚

浙江方圆检测集团股份有限公司, 中国 · 浙江 杭州 310018

摘 要

二甲双胍作为一种高效的降糖药物, 在 II 型糖尿病治疗中占据重要地位。然而, 由于其脂溶性不佳及可能引发的胃肠道不适等副作用, 对其结构进行优化和改造, 尤其是开发前药形式, 具有显著的临床价值。本研究采用密度泛函理论 (DFT) 对二甲双胍的化学性质进行了深入探究, 涵盖了其不同互变异构体的单点能和量子化学反应性指数。此外, 本研究深入探讨了不同异构体之间相互转换的过渡态及其反应途径。基于这些发现, 对二甲双胍与亲电试剂的相互作用机制进行了初步探究, 并通过化学合成实验进行了验证。这有助于从理论层面深入理解二甲双胍在化学反应中的独特性。

关键词

二甲双胍; 三嗪化合物; 密度泛函理论

1 引言

二甲双胍作为一种出色的降糖药物, 因其成本较低、副作用小, 自 1957 年上市以来, 一直作为治疗 II 型糖尿病的首选药物, 在控制血糖方面发挥着重要作用。近年来, 众多研究者对二甲双胍的降糖作用机制进行了深入研究。2001 年, Zhou 等学者首次发现二甲双胍能够激活肝细胞中的腺苷酸激活蛋白激酶 (AMPK), 并刺激其 α 亚单位的 172 位苏氨酸残基 (T172)。二甲双胍不仅有助于提升胰岛素敏感性 (IS) 和降低胰岛素抵抗 (IR), 从而促进周围组织对葡萄糖的吸收, 而且近期研究还发现它在抗癌、抗炎和抗氧化等领域展现出显著的药理效果。尽管如此, 二甲双胍的降糖效果显著, 但其较低的脂溶性及可能引发的胃肠道不

适、头晕和恶心等不良反应限制了其应用。因此, 对二甲双胍的结构进行优化和改造, 以增强其疗效并减少副作用, 具有重要的实际意义。本研究旨在探究二甲双胍的化学活性, 通过将其与氯乙酰氯、丙酰氯、环丙甲酰氯、氟乙酰氯、三氟乙酰氯等化合物反应, 成功合成了对应的三嗪衍生物。这一过程中, 二甲双胍展现出与其他含氮化合物不同的独特化学特性。为了深入理解二甲双胍反应活性的内在机制, 运用密度泛函理论 (DFT) 对二甲双胍的化学反应性进行了理论分析, 以期从量子化学角度揭示其反应活性的本质^[1]。

2 理论计算及分析

二甲双胍作为一种富含氮的化合物, 含有 5 个氮原子。其中, 至少有 3 个氮原子未完全被烷基化, 这些氮原子由于存在孤对电子, 表现出亲核活性。这种特性使得其化学反应过程复杂且独特。在遇到亲电试剂时, 反应可能发生在哪个氮原子上, 或者说哪个氮原子更易发生反应 (即区域选择性)。本研究旨在深入分析二甲双胍的化学反应特性, 通过

【作者简介】顾蔚 (1989–), 男, 中国浙江临海人, 本科, 工程师, 从事化工技术与应用研究。

量子化学方法对其进行了详尽的计算分析。这包括对二甲双胍不同互变异构体的单点能进行评估、计算互变反应的过渡态和反应路径、计算量子化学反应性指数,以及推导其与亲电试剂反应的机理。此外,通过化学合成实验验证了理论预测的化学反应过程,有助于从理论层面深刻理解二甲双胍的化学行为。在 Gauss View 5.0 软件中构建分子模型,并利用 Gaussian09 程序进行量子化学分析。该计算在配备 3.3GHz 主频和 8GB 内存的 64 位 Windows 系统个人电脑上完成。通过 DFT/b3lyp/6-311++g(2d,2p)/NBO 方法进行结构优化和单点能计算,分析了中性分子及其电子得失状态下的基态能量,并计算了自然键轨道(NBO)的电荷分布。据此,得出了表征分子反应活性的净亲电指数 $\Delta\omega_{\pm}$ 。采用 DFT/b3lyp/6-31+g(d,p) 方法对反应过渡态及反应途径进行计算分析^[2]。

2.1 二甲双胍几种异构体的能量计算及互变反应过渡态研究

在研究二甲双胍的五种潜在构型时,通过 GaussView5.0 软件构建了相应的分子模型。随后,运用 Gaussian09 软件对这些模型进行了结构优化和振动频率分析。然而,在多次尝试优化并调整计算条件后,结果显示仅有四种构型得以稳定存在,而构型 3b 在所有尝试中均未出现,始终以构型 3a 的形式呈现。

优化结果显示,二甲双胍的各个异构体的 N 和 C 原子几乎处于同一平面,这表明它们形成了共轭结构。通过单点能的计算,得到了相应的单点能数据。

在结构 1 中,a 型与 b 型结构相比,a 型能量更低,因此 a 型结构更为普遍。而结构 3b 型不存在,因此 3a 型结构成为主要形式。这可能是因为 3a 型结构中的 19H 原子与分子内相邻的 14N 原子易于形成分子内氢键,从而形成较为稳定的六元环状共振结构。因此,本研究主要关注结构(1a)、结构(2)和结构(3a)这三种构型,分别用 struct1、struct2 和 struct3 来表示这些异构体。

本研究对三种分子结构的相互转换路径进行了过渡态动力学分析。利用 Gaussian09 软件和 QST3 方法,成功识别了从结构 1 至结构 2 的过渡态 TS1,以及从结构 2 至结构 3 的过渡态 TS2。

struct2 和 struct3 的能量低于 struct1,且 struct2 与 struct3 之间的能量差异较小。此外,还得到了三个异构体和两个过渡态之间的能量差(即能垒)。基于这些过渡态的研究,进行了内禀反应坐标(IRC)路径的计算,并绘制了包含电子总能量和内禀反应坐标的反应路径能量变化图。

在 struct1 向 struct2 的转换过程中,需克服 128.68kJ/mol 的能量障碍;而 struct2 变回 struct1 则需跨越 -198.90kJ/mol 的能量阈值。这表明 struct1 与 struct2 之间的相互转化涉及较大的能量需求。相对而言,struct2 向 struct3 的转换只需 7.66kJ/mol 的自由能。二甲双胍在从 struct3 转变为 struct2 的过程中,所需的自由能变化仅为 12.14kJ/mol。这表明 struct2 和 struct3 之间可以相互转化,且在二甲双胍中两者

大致以平衡状态共存。此外,鉴于 struct2 和 struct3 的自由能显著低于 struct1,这表明在相同分子中,自由能越低,其稳定性越高。据此推断,二甲双胍在常态下主要以 struct2 或 struct3 的形式稳定存在。

2.2 二甲双胍量子化学反应性指数计算与分析

本研究旨在分析二甲双胍分子的化学活性,通过计算三种不同结构的量子化学活性指标来探讨。具体采用净亲电性指数 $\Delta\omega_{\pm}$ 进行评估,其计算公式为: $\Delta\omega_{\pm} = \omega(\text{fk} + \text{fk}^-)$,其中 ω 代表亲电性指标, fk^+ 表示 k 原子的简化亲核福井函数, fk^- 则代表 k 原子的简化亲电福井函数。

可以观察到 struct1 中 15N 的亲核力最为显著; struct2 中 11N 的亲核力最为突出; struct3 中 14N 的亲核力最为强烈。这表明在二甲双胍的结构中,具有较强亲核性的并非 -NH₂ 基团中的 N 原子,而是位于 =NH 基团中的 N 原子。在所给化合物中, struct2 的 11 号氮原子的 11N 净亲电指数 $\Delta\omega_{11\pm\text{N}}$ 为 -0.02203,其值为负,表明该原子具有较强的亲核性,且其绝对值最大,暗示其亲核能力最为显著;紧随其后的是 struct3 的 14 号氮原子,其净亲电指数为 -0.01694。这表明在亲核反应中, struct2 的 11 号氮原子起主导作用,其次是 struct3 的 14 号氮原子。由于碳原子和氮原子处于同一平面,分子内部的伯胺氮原子能够进一步攻击羰基,从而实现分子内席夫碱反应的完成。

3 化学合成实验

3.1 二甲双胍与酯反应

3.1.1 2-氨基-4-(N,N-二甲氨基)-6-氯甲基-1,3,5-三嗪的合成

使用配备磁力搅拌装置的 250mL 三口烧瓶,加入 6.45g (相当于 0.05 摩尔)的二甲双胍、0.06mol 的氯乙酸乙酯,并添加适量的甲醇作为溶剂。将混合物置于北京祥鹤公司生产的 XH-300UL 多功能微波超声波紫外光催化合成设备中,调整微波功率至 400W,设定反应温度为 68℃,进行回流反应。通过薄层色谱(TLC)监测反应进程,直至反应完全。通过旋蒸去除溶剂,采用甲醇进行重结晶处理,最终获得了一致性良好的白色晶体,其产率达到了约 90%。该晶体的熔点范围为 191.7℃~192.5℃。在液相色谱-质谱联用(ESI-MS)分析中,其分子量为 188.1。在核磁共振氢谱(¹H NMR, 400 MHz, DMSO-d₆)中,观察到 $\Delta\omega_{11\pm\text{N}}$ 的化学位移为 -0.02203,负值表明该原子具有最强的亲核性;紧随其后的是 struct3 中的 14N 原子,其净亲电指数为 -0.01694。这表明亲核反应主要涉及 struct2 中的 11N 原子,其次是 struct3 中的 14N 原子。

3.1.2 2-氨基-4-(N,N-二甲氨基)-6-氟甲基-1,3,5-三嗪的合成

采用 0.05mol 二甲双胍与 0.06mol 氟乙酸乙酯作为反应物,按照 3.1.1 节所述实验步骤进行,成功制备出一种白色晶体,其产率大约为 92%。该晶体的熔点范围为

221.4℃~222.0℃。通过液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)分析,其分子量为172.1;核磁共振氢谱(1H NMR, 400 MHz, DMSO-d₆溶剂)显示化学位移 δ 为3.05(单峰, 6H), 5.09~4.97(双峰, J=48Hz, 2H), 6.94(单峰, 2H)。

3.1.3 2-氨基-4-(N,N-二甲氨基)-6-三氟甲基-1,3,5-三嗪的合成

采用0.05mol二甲双胍与0.06mol三氟乙酸乙酯作为起始材料,按照既定方法进行反应,最终获得了一致性良好的白色晶体,其收率大约为85%。该晶体的熔点范围在172.3℃~173.0℃之间。通过液相色谱-质谱联用技术(LC-MS,电喷雾电离模式)分析,其分子量为208.1。核磁共振氢谱(1H NMR, 400 MHz, DMSO-d₆溶剂)显示,化学位移在3.08~3.09ppm处有一个二重峰(J=4Hz,对应6个氢原子),在7.49~7.39ppm处有一个二重峰(J=4Hz,对应2个氢原子)。

3.1.4 2-氨基-4-(N,N-二甲氨基)-6-甲基-1,3,5-三嗪的合成

采用0.05mol二甲双胍与0.06mol乙酸乙酯作为反应物,按照既定方法进行实验,最终获得了一款白色固态产物,其产率大约为82%。该产物的熔点范围在215.1℃~216.0℃之间。通过液相色谱-质谱联用技术(LC-MS,电喷雾电离模式)检测,其分子量为154.2。核磁共振氢谱(1H NMR, 400 MHz, DMSO-d₆溶剂)数据显示,化学位移分别为2.10(单峰, 3个氢原子), 3.03(单峰, 6个氢原子), 6.65(单峰, 2个氢原子)。

3.1.5 2-3,5-三嗪的合成

采用0.05mol二甲双胍与0.06mol环丙基乙酸乙酯为起始原料,通过类似前述实验步骤,成功制备出一种白色固体产物,其收率约为80%。该产物的熔点范围为175.2℃~176.0℃,经液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析,其分子量为180.2。核磁共振氢谱(1H NMR, 400MHz, DMSO-d₆溶剂)显示,化学位移在0.83至0.82ppm(t, J=4Hz, 2H), 0.94至0.84 ppm(m, 2H), 1.70~1.65ppm(m, 1H), 3.01~2.92ppm(d, J=36Hz)。

3.2 二甲双胍与酰氯反应

3.2.1 2-氨基-4-(N,N-二甲氨基)-6-氯甲基-1,3,5-三嗪的合成

使用配备磁力搅拌器和温度传感器的250mL三口烧瓶,投入6.45g(相当于0.05mol)的二甲双胍和0.05mol的三乙胺,并加入适量的二氯甲烷作为溶剂。将烧瓶置于北京祥鹤生产的XH-2008D智能温控低温超声波催化合成萃取仪中。随后,将0.05mol的氯乙酰氯通过滴液漏斗缓慢加入反应混合物中,整个过程在-10℃的低温条件下进行。完成滴定后,在常温下进行反应,通过薄层色谱(TLC)跟踪反应进程直至完成。随后,加入冰水进行水解处理,并使用二氯甲烷进行3~4次提取。接着,用饱和的NaCl溶液洗涤两次。之后,用无水硫酸钠干燥过夜。干燥后,将二氯甲烷溶液旋蒸至干,再通过甲苯进行重结晶,最终获得白色晶体,产率大约在

30%~35%之间。该晶体的熔点为191.7℃~192.5℃。通过液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析,其分子量为188.1;核磁共振氢谱(1H NMR, 400MHz, DMSO-d₆溶剂)显示化学位移 δ 为3.12~3.13(二重峰, J=36Hz, 6H), 5.34(单峰, 2H), 7.29(单峰, 2H)。

3.2.2 2-氨基-4-(N,N-二甲氨基)-6-环丙基-1,3,5-三嗪的合成

采用环丙酰氯替换氯乙酰氯进行反应,其余步骤保持不变。所得产率大约在30%~35%之间,其熔点范围为215.1℃~216.0℃。通过液相色谱-质谱联用(ES)检测,其分子离子峰m/z值为180.2。核磁共振氢谱(400MHz, DMSO-d₆溶剂)显示,化学位移 δ 值为0.92~0.90(多重峰, 2H), 0.93~0.94(多重峰, 2H), 1.71~1.65(多重峰, 1H), 3.01(单峰, 6H), 6.57(单峰, 2H)。

4 结论

二甲双胍作为一种含氮化合物,其分子中存在多个未完全烷基化的氮原子。结构分析表明,二甲双胍的互变异构体中,氮和碳原子几乎处于同一平面,这表明其形成了共轭结构。氮原子上的孤对电子参与了 π 电子的共轭作用,导致电子在特定能量水平下发生迁移。这种迁移使得氮原子上的氢原子向邻近的氮原子转移,包括H[1,3]和H[1,5] σ 的迁移,从而形成了多种共振结构。研究发现,将struct1结构转化为struct2结构所需的自由能显著高于struct2向struct3转变的能量。此外,struct2和struct3的单点能均低于struct1,因此二甲双胍在常态下多以struct2和struct3的形式存在。根据量子化学反应性指数的评估,二甲双胍中的仲胺基团相较于伯胺基团展现出更强的亲核性^[1]。因此,在亲核反应中,主要发生在仲胺基团上,如struct2的11N或struct3的14N。特别是struct2中的11N表现出最高的亲核活性。这一发现与传统的化学理论中,仲胺、伯胺、叔胺的N电子云密度对亲核性影响的大小顺序相吻合。二甲双胍在与酯或酰氯反应时,生成的中间产物是相同的。由于空间限制,这个中间体容易受到分子内另一个氮原子的亲核攻击,倾向于形成六元环结构。随后,通过脱去一分子水,它转变为一个稳定的六元环共轭结构。因此,这个中间体在化学性质上非常不稳定。实验发现,二甲双胍在与酯或酰氯反应时,均未生成中间体,而是直接生成了环状产物,即取代三嗪衍生物^[4]。

参考文献

- [1] 付梦蕾,曲有乐,王刚,等.二甲双胍化学反应性的密度泛函理论及实验研究[J].化学通报,2022,85(10):1255-1260.
- [2] 杨芹,唐琼,朱凤姝,等.不同粘度羟丙甲纤维素对盐酸二甲双胍体外溶出度影响研究[J].化工管理,2020(18):195-196.
- [3] 付梦蕾.二甲双胍衍生物的化学合成及降糖活性研究[D].舟山:浙江海洋大学,2019.
- [4] 刘艳丽,朱江.化学方法快速鉴别二甲双胍肠溶胶囊[J].中国保健营养,2012,22(22):5323.

Application Analysis of Denitrification Filter+Ozone Oxidation Process in Wastewater Treatment

Jinzhang Yang

Hengqi Engineering Technology Group Co., Ltd., Nanning, Guangxi, 530100, China

Abstract

The continuous development of sewage treatment technology has become an important topic in today's society. The combination of denitrification filter and ozone oxidation process brings a new scheme for sewage treatment. Denitrification filter can effectively remove nitrogen pollutants in water, and it uses microorganisms to convert nitrate into nitrogen under anoxic conditions. Ozone oxidation process can degrade the organic pollutants and kill the pathogenic bacteria in the water with the help of the strong ozone oxidation. The combined application of the two technologies can not only efficiently treat nitrogen, phosphorus, and refractory organic matter, but also provide good sewage treatment effects. Based on this, the paper first expounds the principle of denitrification filter and ozonation process, and then conducts in-depth analysis of their joint application in sewage treatment, in order to provide reference for the research and practice of sewage treatment.

Keywords

denitrification filter; ozone oxidation process; sewage treatment; application

反硝化滤池 + 臭氧氧化工艺在污水处理中的应用分析

杨金璋

恒企工程技术集团有限公司, 中国 · 广西 南宁 530100

摘 要

不断发展污水处理技术, 已成为当今社会一项重要课题。反硝化滤池与臭氧氧化过程相结合, 为污水处理带来了一种新方案。反硝化滤池能有效去除水中氮污染物, 其利用微生物在缺氧条件下将硝酸盐转化成氮气。臭氧氧化工艺借助臭氧强氧化性对水中有机污染物进行降解以及致病菌杀灭。两种技术的联合应用不仅可以对氮、磷和难降解有机物等高效处理, 并且污水处理效果也很好。基于此, 论文先阐述反硝化滤池与臭氧氧化工艺原理, 随后就污水处理中它们联合应用进行深入分析, 以期与研究与实践污水处理领域提供借鉴。

关键词

反硝化滤池; 臭氧氧化工艺; 污水处理; 应用

1 反硝化滤池与臭氧氧化工艺概述

反硝化滤池借助颗粒状填料为载体以及微生物的代谢过程对水中硝酸盐氮予以去除。它的工作原理是: 反硝化菌在缺氧条件下把硝酸盐通过代谢转化成氮气, 以实现去除氮化物的效果。反硝化滤池的设计通常包括填充料层、进水与排水系统。

臭氧氧化过程则利用臭氧的强氧化性, 降解污水中的有机污染物。其工作原理是: 臭氧分解后形成的羟基自由基具有很强的氧化能力, 能很快与水中的有机物发生化学反应达到去除目的。而且臭氧对致病菌也能起到有效的杀灭作用, 使水质安全得到保障。臭氧氧化工艺一般涉及臭氧发生器、接触反应池和气液分离系统。

【作者简介】杨金璋(1985-), 男, 壮族, 中国广西横州人, 本科, 高级工程师, 从事给水处理、污水处理研究。

将反硝化滤池与臭氧氧化工艺相结合, 可以充分发挥两者的优势, 达到协同去除污水中氮、磷及有机污染物的目的。这种联用工艺不仅提高了处理效率, 还改善了水质, 具有广泛的应用前景。

2 反硝化滤池 + 臭氧氧化工艺在污水处理中应用

2.1 污水处理流程的整体设计

反硝化滤池 + 臭氧氧化工艺应用首要环节在于做好污水处理流程的整体设计。一是要评估污水源的物理特性、化学特性、生物特性等方面的情况, 并着重对水质中氮、磷、有机物浓度及其变化规律予以监测, 为处理方案制定提供数据。通过格栅和沉淀池进行初步处理, 这是整体设计的第一步。格栅的设置需要根据污水流量和微粒的特性来选择, 为了提高抗腐蚀性和使用寿命, 通常采用不锈钢材质或者塑料材质。同时根据流入污水的性质, 合理设计沉淀池的深度、

宽度和水流速度,保证能有效沉降固体颗粒。设计时一般要让污水在沉淀池停留 2~4h,才能起到不错的沉降作用。经沉淀的清水通过管道流入硝化滤池。这时,需要保证整套系统在水中的作用力保持平衡,这样才能避免出现水进入死区。整个系统的设计也要考虑到便于后续运行管理、设备维护和检修空间。污水流入反硝化滤池后,确保其符合反硝化反应的要求,对入水硝酸盐浓度、有机物负荷等情况进行实时监测。在设计过程中,技术人员需要制定保持反硝化菌活性的合理进水流量和流速,一般应控制在 1~2m/h。此外,为了保持反硝化滤池的微生物浓度,增强其清除能力,还需要设计合理的污泥回流系统。出水后还要再检测一次,以保证在随后的臭氧氧化过程中符合进水标准。对系统自动化进行统筹设计时,为了达到整个处理过程的实时监视及数据记载,可考虑引进先进的监视控制系统。通过对数据进行采集分析之后,技术人员对污水处理的作业条件可以及时地加以调整,使处理效率及出水水质的改善程度得以及时地提高。同时还要对应急预案加以考虑,如在发生突发污染事件或装备故障时可以很快地切换到备用方案中,保证污水处理的连续性和稳定性。

2.2 反硝化滤池的设置与运行

实现污水脱氮的关键环节是设置和运行反硝化滤池。在设置反硝化滤池时,首先需要选择合适的填料,其表面积要大,物理化学特性要好,常用的填料有高分子颗粒,活性炭或天然砂等。填料的选择除了影响反硝化菌的附着能力外,与滤池的流动性和通透性也有很大的关系。按水流速度和处理规模合理设计填料厚度和层次,保证有效反应区,一般填料层厚度在 1~2m。反硝化滤池启动十分关键。开启时,为避免突然负荷过大造成反硝化菌失活,技术人员需要逐步加大进水流量。同时,为了促进反硝化菌的繁殖,注意调节进水中的有机碳源。常用的外加碳源有乙酸钠或甲醇,它们添加量按进水硝酸盐浓度动态调节。在运行过程中,为了保证反应条件的适宜性,需要经常对反硝化滤池的水温、pH 值、进水中的硝酸盐浓度等进行监测。在每天的作业中,为了保证微生物与污染物充分接触,一般将反硝化滤池水力停留时间(HRT)设定在 6~12h。为防止填料被污泥或生物膜堵塞,在运行过程中,滤池的清洗、维护需要经常进行。技术人员要定期监控滤池流动性,如果有需要填料的通透性也可以通过反冲洗的方式进行恢复。另外,为了保证反硝化菌的浓度保持在最佳水平,生物量的监测也非常必要。如果发现生物量不足时则需增加活性污泥或者采取污泥回流其中一种方式予以调整。污水处理中,为了满足进水氮浓度符合要求,技术人员还需要监测反硝化滤池出水。达标后的污水经出水口流到臭氧氧化反应池。因而,为适应进水水质变化,反硝化滤池运行和管理属于一个动态调整过程。监控数据的实时分析与反馈给后续污水处理流程优化提供支撑,保证反硝化过程的连续性和高效性。

2.3 臭氧氧化工艺的应用

使用臭氧氧化工艺首先要保证臭氧发生器能够有效地运行起来。选择合适的臭氧发生器后,臭氧的投加量、运行参数都要根据污水进水的水质和处理要求来确定。一般情况下,要根据水中有机物的浓度和氮的多少,动态地调整臭氧的投加量,这样才能保证反应的充分性。在臭氧处理初期,技术人员为了确定最好的投加量,应该进行少量测试,将臭氧的投加的量逐渐增加,并对反应效果进行监测。臭氧在水中反应生成羟基自由基,水中的有机物、氮化合物等均可被这种自由基有效降解。因此,技术人员在臭氧反应池中,为了提高臭氧的利用效率,还需要保证接触时间和反应空间的充足。反应池设计必不可少,重点要保证其具有较好的抗腐蚀性、机械强度,所以要选择合适的池型和材料。长方体或圆柱体通常较为适宜作反应池形状,内部安装搅拌装置以增强臭氧的溶解和反应速度。根据污水的性质及臭氧投加量来调整进水在反应池停留时间,一般 30~90min。为保证反应条件的适宜性,技术人员还要对反应池的温度、pH 值、臭氧浓度等参数进行定期监测。污水进入臭氧反应池后,为了提高臭氧与水的接触面积和反应速率,通常使用微气泡发生器或喷雾器等气液接触装置来提高臭氧的溶解效率。气液接触时间的优化也是提升处理效果的重要因素,所以反应池的设计要考虑到反应时间和水流速度的关系。污水中可能残留一些没有反应的臭氧,在反应结束后需要设置相应的脱臭装置,这样就可以除去臭氧,从而降低对环境的影响。常用的脱臭方法包括活性炭吸附法和化学还原法等,其中前者优点在于操作简单而且成本低;而化学还原法通过添加还原剂,如亚硫酸钠等,并合理控制加药量,以避免二次污染的产生,从而达到去除臭氧的目的。由于臭氧氧化工艺处理过程中会产生一些中间产物,为了保证出水中无害物质浓度达到环保要求,我们还需要检测出水体中成分及其浓度。在必要的时候要开展后续沉淀或过滤等处理工作,把所产生的中间产物剔除出来就可以了。臭氧氧化工艺还要注意整个处理系统进行监视,技术人员通过引进先进的监视装置,实时获得水体各主要指标资料,及时发现并加以解决,从而在连续稳定的情况下保证污水处理的臭氧氧化效果。

2.4 联合工艺的整体优化

在反硝化滤池+臭氧氧化应用上,提高污水处理效率另一个关键在于联合工艺整体优化。首先,技术人员要对各处理环节进行水质综合监测,并结合污水的性质对相关参数进行动态调整。为了保证反硝化反应的效应以及满足随后的臭氧氧化工艺要求,在反硝化滤池出水口针对氮、磷等指标重点监控。技术人员要据此设定合理的污水停留时间(HRT)、污水负荷,使微生物的活性得到保证以及处理能力增强。为保证流入污水的稳定性和均匀性,在反硝化滤池的运行中要避免水流的骤然变化继而影响反应的进程。为此,可根据进水的实际情况对流量调节装置进行调整。另外,技术人员要

定期对反硝化过滤池进行反冲洗,使其良好的通透性得到维持,这样才能保证高效地进行反应。污水流入臭氧氧化反应池后,臭氧的充分接触和反应是需要保证的。现阶段,为了对臭氧投加的实时调整,技术人员需要对反应池臭氧浓度、酸碱度、温度和反应时间等关键指标进行实时监测。可以通过设置搅拌装置及气液接触系统来达到对臭氧使用效率的优化,从而提高臭氧与污水的接触面积及反应速率。一般情况下,污水在臭氧氧化反应池停留时间为30~90min,根据水质情况调整具体时间。其次,建立运行管控机制在联合工艺的整体优化中尤为必要。在污水处理过程中,技术人员要引进自动化监控设备,实时获得各种数据并进行综合分析。这些数据可用于评价各污水处理环节的性能及效率,为后续工艺的优化提供依据。定期对运行数据分析及回馈能帮助技术人员发现系统在污水处理中潜在的问题并及时作出调整措施。为保证污水处理各个环节之间协调一致、相互配合,整个污水处理运行管理还需建立规范的运行程序。技术人员要通过对不同特征污水进行综合分析后,为达到最佳处理效果而对反硝化过滤池和臭氧氧化过程运行条件进行动态调整。通过对污水特点的充分认识和分析,达到整体治理效率的促进作用,从而达到优化处理工艺的目的。最后,技术人员需定期评估反硝化滤池+臭氧氧化工艺处理效果,对装置做好维修与维护、经常性巡视与校准仪表,以保证系统良好运行状态。总的来说,通过对反硝化滤池与臭氧氧化工艺协同作用的不断优化调整,使污水处理整体效果得到提高。

2.5 监测与控制系统的建立

确保污水处理中反硝化滤池+臭氧氧化工艺高效运行离不开监测与控制系统。在这一系统当中,技术人员为了实时检测反硝化滤池的氮、磷、溶解氧等重点水质参数,需要选择合适的在线监测仪器。为保证数据的准确可靠,这些监测设备要有一个很高的灵敏度和稳定性。数据搜集后,为了实现对整个污水处理过程的实时监控,需要利用先进的计算机控制系统进行处理分析。臭氧氧化反应池的监控同样

至关重要,控制系统定期将包括臭氧浓度、pH值、温度等水体指标进行检测并通过显示屏反馈给技术人员。技术人员通过实时数据情况,可以及时调整反应条件确保污水臭氧氧化反应池运行平稳。特别是当污水水质变化较大时,为避免臭氧超量或不足,需要根据监测数据对臭氧投加量进行动态调整。为了便于技术人员直观了解系统的运行状况,监测与控制系统的的设计需采用中央控制室模式。在反硝化滤池+臭氧氧化工艺运行期间,为使监测与控制系统得到规范,我们要建立标准操作流程(SOP),并针对突发情况要制订应急预案,做到在出现设备故障或发生突发性污染事件时,能够快速应对以确保污水处理的延续性及稳定性。另外,技术人员还必须定期对反硝化滤池+臭氧氧化工艺污水处理数据分析,可为后续的工艺优化提供重要支撑。反硝化滤池+臭氧氧化工艺的污水处理通过持续监控与控制优化有效提高工作效率,同时也使出水的水质达到有关标准。

3 结语

综上所述,通过将反硝化滤池和臭氧氧化工艺相结合,为处理污水工作带来了经济与效益双赢的方案。这就要求我们借助科学合理的反硝化滤池+臭氧氧化工艺方案设计增强污水处理的效率和水质。今后随着工艺不断地进步和应用程度的加深,该联用工艺能够为水体资源的可持续发展发挥出更大作用。

参考文献

- [1] 孙丕超,褚帆.反硝化滤池+臭氧氧化工艺在污水处理厂中的应用[J].中国资源综合利用,2024(2):42.
- [2] 王磊.反硝化滤池+臭氧活性炭在高标准城镇污水处理厂原位提标改造中的应用[J].净水技术,2023,42(7):160-167.
- [3] 徐娟娟,熊耀,王立媛,等.两级AO-臭氧催化氧化-后置反硝化-BAF工艺处理焦化废水工程实例[J].工业用水与废水,2024,55(3):96-100.
- [4] 付乐,罗国豹.城镇污水处理厂高排放标准处理工艺案例分析[J].净水技术,2023,42(3):174-180.

The Impact of Chemical Wastewater Discharge on Groundwater Pollution and Environmental Protection Measures

Xiaoyan Wang¹ Kaixiang Sun² Yueying Zhang³

1. Shaoxing Ecological Environment Protection and Development Center, Shaoxing, Zhejiang, 312000, China

2. Zhejiang Geotechnical Survey and Design Institute Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang, 312000, China

3. Shaoxing Environmental Pollution Prevention and Control Center, Shaoxing, Zhejiang, 312000, China

Abstract

The chemical industry is an important pillar of modern economy, but a large amount of waste water produced in the production process, if not treated properly, will cause serious pollution to groundwater. However, at present, the impact of chemical wastewater discharge on groundwater pollution is increasingly serious, which is mainly reflected in the infiltration of harmful substances, eutrophication of water bodies and water source safety risks. These pollution not only threaten the safety of groundwater resources, but also pose a potential threat to human health. In order to effectively deal with this problem, a series of environmental protection countermeasures need to be adopted. In this context, the paper first analyzes the types of pollutants in chemical wastewater and their impact on groundwater pollution, and explores effective environmental protection measures aimed at reducing the impact of chemical wastewater on groundwater, protecting valuable water resources, and promoting sustainable development.

Keywords

chemical wastewater discharge; groundwater pollution; impact; environmental protection treatment

化工废水排放对地下水污染的影响与环保治理对策

王晓燕¹ 孙凯祥² 张越颖³

1. 绍兴市生态环境保护发展中心, 中国·浙江 绍兴 312000

2. 浙江土力勘测设计院有限公司, 中国·浙江 绍兴 312000

3. 绍兴市生态环境污染防治中心, 中国·浙江 绍兴 312000

摘要

化工行业是现代经济的重要支柱,但其生产过程中产生的大量废水,若处理不当,将对地下水造成严重污染。然而当前化工废水排放对地下水污染的影响日益严重,主要体现在有害物质的渗透、水体富营养化和水源安全风险等方面。这些污染不仅威胁到地下水资源的安全,还对人类健康构成潜在威胁。为有效应对这一问题,需采取一系列环保治理对策。在此背景下,论文首先分析化工废水中污染物的种类及其对地下水污染的影响,并探讨有效的环保治理对策,旨在减少化工废水对地下水的影响,保护宝贵的水资源,促进可持续发展。

关键词

化工废水排放; 地下水污染; 影响; 环境治理

1 引言

随着化工产业的快速发展,化工废水的排放量大幅增加,化工废水中的有毒有害物质给环境带来了严重影响,尤其是对地下水的污染问题日益突出。地下水作为人类重要的饮用水和农业灌溉水源,其水质的污染不仅危及生态系统的平衡,还对人类健康造成潜在威胁。因此,探讨化工废水排放对地下水污染的影响以及相应的环保治理对策具有重要意义。

【作者简介】王晓燕(1986-),女,中国浙江绍兴人,本科,工程师,从事土壤、地下水污染防治、水环境污染防治等环保相关领域研究。

2 化工废水中污染物的种类及其对地下水污染的影响

化工废水中污染物的种类与特性可根据其来源和组成进行分类,主要包括无机污染物、有机污染物和生物污染物等。

2.1 无机污染物

无机污染物主要包括重金属、盐类及酸碱类物质,它们是化工废水中常见的污染成分。这些成分以生物蓄积、毒性增强和水质恶化为特征,对地下水污染的影响十分明显。一是在化工生产所产生废水的无机污染物中重金属是重要的组成部分。一旦该废水排放到地下水体中难以降解的铅、汞、镉、砷等重金属,生物毒性很强,并且可以通过食物链

长期作用于生态系统。同时土壤中重金属离子的迁移受其化学形态、土壤特性和水文条件等多重因素的影响,极易通过渗透、径流等多种方式向外扩散至生态系统。二是化工生产废水中盐类污染中通常含有氯化物、硫酸盐、硝酸盐等。高浓度的盐类可以导致地下水电导率与渗透压二者改变,一旦这种水作用在土壤中微生物活性会受到影响,最终造成土壤盐碱化让植物难以生长。三是在化工废水中酸碱类物质也较为常见。废水中的酸碱度变化,除了直接影响地下水的酸碱度外,还可能导​​致水体化学平衡受到氧溶解降低而影响。例如,化工酸性废水排放到地下水中会导致其金属离子溶出,使重金属的迁移力增强,对水质的污染也会更加严重。而化工碱性废水可能会对水体中的养分溶解造成影响,对生物生存环境造成干扰。四是地下水污染程度与无机污染物浓度、化学特性、环境状况等有很大的关系。长期存在并累积的污染物造成水体富营养化,对地下水水质构成影响,甚至威胁到人民的饮水安全。

2.2 有机污染物

有机污染物在化工废水中占据重要位置,主要包括挥发性有机化合物(VOCs)、持久性有机污染物(POPs)、合成染料、药物和农药等。这些污染物的特性和影响机制复杂,对地下水的污染具有显著且潜在的危害。第一,挥发性有机化合物是指一类易于挥发的有机化合物,常见于石油化工、涂料和清洁剂等行业的废水中。这类物质在环境中挥发后,易于通过空气沉降回地下水水体或通过渗透进入地下水系统。VOCs如苯、甲苯、二甲苯等,具有较强的毒性,可能对水生生物及人类健康产生影响。第二,持久性有机污染物包括多氯联苯(PCBs)、二噁英和某些氯代农药等,具有难以生物降解的特性。这类污染物在土壤和水体中可长期存在,具有生物累积性,可能通过食物链对生态系统产生负面效应。地下水中的POPs会对水体的生态平衡造成干扰,影响水质和生物多样性。第三,合成染料和药物的排放也在化工废水中也日益受到关注。合成染料种类繁多,部分具有较强的生物毒性和环境持久性,可能导致地下水色度增加,影响水的物理性质。药物残留物则源于制药工业和医疗废物,通常以微量存在,但其对生物体的潜在影响不容小觑,可能导致耐药性细菌的产生。第四,农药的使用也为地下水污染提供了途径。化肥和农药的流失通过地表径流或渗透进入地下水系统,可能导致水体富营养化和生态失衡。农药在地下水中的降解速率较慢,尤其是在低温或缺乏氧气的条件下,进一步增加了其潜在风险。

2.3 生物污染物

化工废水中除上述所提两种污染成分外,还有以细菌、病毒、真菌、藻类等微生物为主的生物污染物。因而其排放到地下水后会严重破坏水质,同时对生态系统和人体健康都可能构成潜在的威胁。在化工废水生物污染物中,细菌是最常见的一类,特别是在若废水中有机物含量较高,细菌的数

量可能会明显增多。例如,化工废水中大肠杆菌、沙门氏菌等一些致病细菌随着排放直接进入地下水水体造成水源污染,同时若条件适宜它们繁殖速度快可能导致疾病传播。化工废水生物污染物中肝炎病毒、诺如病毒等病毒也较常见,且它们可经污染水体传播。这些病毒对环境条件具有较强的耐受性,同时它们的存在在地下水系统病毒载量增加,这严重威胁着安全饮水。另外,化工废水生物污染中部分真菌可以产生对水生生物构成威胁的毒素。真菌的生长繁殖通常与水中的有机物浓度构成正比关系,当有机物含量过高时其繁殖迅速,对水质污染也会进一步加重。最后,藻类的繁殖与水体中养分浓度的高低有着密不可分的关系。而化学废水中氮、磷等营养物质浓度较高,当其排放到地下水时势必导致藻类大量形成藻华现象。同时,该现象会导致水体的光线透过率下降,这容易引发水生生物大量死亡并释放有毒物质释放加剧水体污染。

3 化工废水排放对地下水污染的环保治理策略

3.1 注重源头控制

源头治理是以减少废水产生及其污染物排放为目的的化工废水治理的治本之策。首先,通过对生产工艺、原料管理等方面的优化实现源头控制。源头治理的关键措施是实施清洁生产技术。它借助于改善生产工艺不但降低了原料和能源消耗,同时还可以减少废水产生量。改进工艺设计,选择有助于减少废水中有害成分的低污染、低能耗的生产模式。其次,在废水污染源头治理上,优化原料选择必不可少。从源头上降低对环境的负担,化工企业需选用低毒性、易降解的原材料。一是对原材料的环境影响进行绿色化学原理的评估,在减少有害物质使用的前提下,优先选择环境友好的代替物。二是在保证全部原料达到环保标准的同时,加强供应链管理以及生产设备的维护和更新强化。例如,对生产设备进行经常性的检查和维护,既保证生产过程的稳定性,又防止发生废水泄漏及意外排放。引进先进的自动化控制系统,使生产效率得到提高,从而使人为造成的环境风险得到降低。最后,通过对工艺参数的实时监控和控制,使化工生产过程得到及时调整,废水产生减少。同时,对化工废水的处理系统进行改进,通过膜分离、反应器优化和催化技术等新技术的实施。为此,化工企业可以通过引进新的设备、新技术来对现有工艺进行优化,使废水处理性能得以提升。

3.2 合理应用化工废水环保治理技术

第一,化学废水处理中的一项重要手段是物理处理技术。物理处理技术中沉淀法最为常用,其通过重力分离方式使颗粒沉降从而达到净化水体的目的,因此可以更好地去除化工废水中悬浮物和颗粒污染物。例如,过滤技术的各种介质组合来高效地去除化工废水中不同粒径的污染物;吸附法适用于去除化工废水有机物和一些重金属离子,它是通过活性炭或树脂等特定吸附剂对水中溶解性污染物进行去除。

第二,化学处理技术对化工废水中的无机物和有机污染物去除效果显著。其中,中和反应利用适量酸碱物掺入的方式来处理化工酸性或碱性废水;针对化工废水有机污染物去除,我们可以采用氯、臭氧或双氧水等氧化剂进行氧化还原反应;通过加入沉淀剂使化工废水重金属离子形成不溶性化合物从而分离,以将其去除水。

第三,生物处理技术对化工废水有机污染物的处理作用十分显著。首先,活性污泥法在污水有氧环境下微生物能够分解有机物,这适用于对高浓度有机废水的处理。其次,生物膜法利用微生物附着在载体上形成生物膜,随后借助于微生物的代谢作用对有机污染物进行降解,并且其处理效率和稳定性较高。最后,通过厌氧微生物的代谢过程,厌氧处理技术将有机物质去除,适合高浓度化工废水处理。

第四,近年来在化工废水处理领域普遍采用高级氧化技术(AOPs)。这种技术能够产生如羟基自由基等强氧化剂有效地降解持久性有机污染物。一方面,光催化氧化利用光能激发催化剂使其产生羟基自由基,随后对化工废水中的有机污染物进行降解,具有很好的去除作用。另一方面,电化学氧化法对化工废水中难降解的有机物可以实现较好地处理效果,其主要是通过电流的作用来促进废水中污染物的氧化降解。

第五,在化工废水的处理中,膜分离和反渗透两项技术也是较为常用。膜分离技术一般用于化工废水前处理环节,它通过采用如超滤或者是纳滤膜能有效地将水中悬浮物、胶体以及一些溶解性物质去除干净。反渗透技术则可以有效地将溶解盐和小分子有机物去除,适用于处理工业废水的高盐度废水。

3.3 实施严格的监测与评估

降低化工废水排放对地下污水的影响,实施严格的监测与评估同样重要。第一,针对化工废水排放口和地下水实行综合性监控,重点检测化学需氧量、生物需氧量、氨氮、重金属及有机污染物等多个指标都要涉及其中。为此,化工企业应当结合自身生产工艺以及废水产生机理选择适宜的检测方法和设备,从而保证检测结果准确可靠。第二,对废

水中水质的数据要利用在线监视技术进行实时记录。利用先进的传感器与数据采集系统,能够快速反映废水中的污染物浓度变化,及时发现异常情况。同时为了确保在化工废水污染物超标的情况下迅速采取应对措施,在线监测系统要有自动报警功能。第三,评估阶段需对监测数据进行系统分析。建立数据库并定期整理与分析历史监测数据,对污染物浓度的变化趋势和季节规律明确下来,同时对污染物对地下水的潜在危险性进行评估,并结合统计学方法制定相应化工废水防治措施。另外,还需要对重点污染源开展专项考核,对其影响地下水程度进行鉴定,以明确化工废水治理工作重点。第四,化工企业还将进行地下水水质调查和危险性评估等工作。通过布设地下水监测井,系统采集不同深度、不同方位的水样,全面评估地下水污染状况。水文地质状况、污染物迁移路径、浓度衰减等都要在评估时都应考虑进去。对受污染地下水水体将根据评估结果,制定相应的整治方案,落实行之有效的治理措施。第五,监测与评价策略的重要内容也是促进公众参与。鼓励化工企业职工及周边社区参与地下水监测保护工作,通过信息公开和宣传,增强他们的环保意识。为此,需建立促进社会各界监督化工企业的公共监督与举报机制,形成促进环保治理工作有效落实的合力。

4 结语

总而言之,由于化工废水所含有无机、有机以及生物等方面污染物,其不当排放会对地下水造成十分不利影响。因此,化工企业必须针对废水采取一系列环保治理对策,如通过重点控制源头、合理应用化工废水环保治理技术及实施严格的监测与评估等,切实降低化工废水对地下水造成的影响,促进地下水资源可持续利用。

参考文献

- [1] 张羨,邓开坊,盛治喻,等.某化工项目地下水污染防治措施研究[J].河南化工,2022(9):39.
- [2] 方永来.化工废水污染危害治理的途径探析[J].现代工程科技,2023,2(2):73-76.
- [3] 余文敬.精细化工废水的污染特性及其控制策略研究[J].中文科技期刊数据库(引文版)工程技术,2023(4):4.

Discussion on the Treatment and Emission Reduction of Volatile Organic Compounds in Pharmaceutical Waste Gas

Guofeng Qin

Guilin Huaxin Pharmaceutical Co., Ltd., Guilin, Guangxi, 541199, China

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are a class of organic chemicals with high vapor pressure and easy evaporation properties at room temperature and pressure, and are one of the common air pollutants. As one of the main sources of VOCs emissions, the research on emission characteristics and emission reduction technologies of pharmaceutical companies is of great significance to promote the green development and environmental protection of the industry. In recent years, with the continuous increase of national air pollution control, the control and emission reduction technology of volatile organic compounds in pharmaceutical waste gas has become a research hotspot. As an important class of air pollutants, the emission of volatile organic gases (VOCs) not only exacerbates the formation of atmospheric photochemical smog, but also may lead to ozone layer depletion and global warming. In addition, many compounds in VOCs are potentially harmful to human health, such as carcinogens, teratogens, and mutagenic substances. Therefore, it is of great practical significance and application value to strengthen the treatment and emission reduction of volatile organic compounds in pharmaceutical waste gas.

Keywords

pharmaceutical waste gas; volatile organic compounds; processing methods; emission reduction

制药废气中挥发性有机物的处理与减排探讨

秦国凤

桂林华信制药有限公司, 中国 · 广西 桂林 541199

摘 要

挥发性有机物 (VOCs) 是一类在常温常压下具有高蒸汽压和易蒸发性能的有机化学物质, 是常见的大气污染物之一。制药企业作为 VOCs 排放的主要来源之一, 其排放特征与减排技术的研究对于推动行业绿色发展和环境保护具有重要意义。近年来, 随着国家对大气污染治理力度的不断加大, 制药废气中挥发性有机物的控制与减排技术已成为研究热点。挥发性有机气体 (VOCs) 作为一类重要的空气污染物, 其排放不仅加剧了大气光化学烟雾的形成, 还可能导致臭氧层破坏和全球气候变暖。此外, VOCs 中的许多化合物对人体健康具有潜在危害, 如致癌物质、致畸物质和致突变物质等。因此, 加强制药废气中挥发性有机物的处理与减排具有重要的现实意义和应用价值。

关键词

制药废气; 挥发性有机物; 处理方法; 减排

1 引言

制药行业生产过程中往往伴随着大量挥发性有机化合物 (VOCs) 的排放。VOCs 不仅是污染源, 而且还能够造成光化学烟雾等二次污染。环境中的 VOCs 是光化学反应的前体, 导致臭氧层破坏和全球气候变暖。此外, VOCs 中的许多化合物对人体健康具有潜在危害, 如致癌物质、致畸物质和致突变物质等。因此, 了解制药行业的 VOCs 排放特征, 具有针对性地选择相应的处理技术, 对于减少环境污染、保护人体健康具有重要意义。因此, 研究制药废气中挥发性有

机物的控制与减排技术具有重要的现实意义和价值。

2 挥发性有机物的定义

目前全球对 VOCs 一词有着广泛且统一的使用方式——它代表着那些能立即介入大气的氧化过程中的所有碳氢基团组成的有机分子; 同时还包括一些被明确定义的具体成分或组件。根据这种分类方法可以把它们划归成含有含氧有机物、含氯有机物、含硫有机物、含氮有机物、非甲烷烃类等多种类型。此外, VOCs 还会影响空气质量并成为造成 PM_{2.5} 和臭氧形成的前置物质。按照《挥发性有机物污染防治技术政策》规定, 对于含高浓度 VOCs 的废气, 宜优先采用冷凝回收、吸附解析回收技术进行回收利用, 并辅助以其他治理技术实现达标排放; 对于含中等浓度 VOCs 的废

【作者简介】秦国凤 (1986—), 中国广西桂林人, 本科, 从事化学合成制药废气、废水处理研究。

气,可采用吸附解析回收技术,或采用燃烧技术净化后达标排放。当采用燃烧技术进行净化时,应进行余热回收利用,减少能耗。对于低浓度 VOCs 的废气,且含卤素成分 VOCs 的废气,宜采用非焚烧技术处理。对具有再生利用价值的 VOC 废气,采用吸收法对其中的有机溶剂进行回收,使其达到标准。但是,对于无回收价值的低浓度的挥发性有机废气,更适合采用吸收浓缩燃烧技术、等离子及生物技术进行净化,使其达到排放标准^[1]。

3 制药废气中挥发性有机物的排放特征

3.1 主要排放源

在制药企业的日常运作中,挥发性有机化合物(VOCs)的排放主要源自:

①工艺有组织排放:在化学合成制药生产加热反应、蒸馏、精馏、萃取、干燥等工序中,由于以上工序需要大量有机溶剂作为溶剂,同时这些有机物物料在高温条件下的挥发会产生大量的 VOCs。排放的主要气态挥发性有机化合物包括甲醇、乙醇、苯、甲苯、二氯甲烷、丙酮、异丙醇等。发酵类药物有机废气主要产生于发酵、分离、提取等生产工序用到的大量有机溶剂。生物药生产过程采用的原材料、工艺、污染排污特征不同。生物制药产生的 VOCs 主要也主要来自溶剂的使用,如瓶子洗涤、溶剂提取、多肽合成仪等的排风以及研发、检验等排气。

②无组织排放:这类排放主要包括储罐内液体因温度变化和压力波动引起的自然挥发,生产过程中开盖投料和卸料过程中也会有 VOCs 从罐体投料口或是卸料口挥发出来,以及由于管道、阀门、法兰等连接部位的泄漏所导致的排放。此外,废水处理过程中有机物的分解或挥发也会造成 VOCs 的无组织排放^[2]。

3.2 排放特征

制药行业因其广泛的细分领域和复杂的生产工艺,每年会使用和生产大量的挥发性有机化合物(VOCs)。在不同的制药产品生产过程中,会生成具有特定特性的 VOCs,这些化合物种类多样且排放量取决于具体的生产工艺、原料属性以及设备的运行状态。制药企业排放的 VOCs 包括多种类型的有机化合物,如烯烃、芳烃、醇类和酯类等,这些通常是基础制药溶剂或参与反应的基础物料,在生产过程中因化学反应或物理过程而被释放到环境中。制药行业典型的 VOCs 排放具有排放点多且分散、排放量和浓度波动大、排放成分复杂以及无组织排放严重且难以收集等特点。这些特点都是制药行业废气处理的难点,针对这些特点,制药废气可以针对性地选择采用吸附法、燃烧法、催化氧化法、冷凝法、生物处理法以及组合工艺等多种处理技术进行治理。在实际应用中,需要根据废气特性、排放特点、处理难易、处理效率、处理方案的经济性以及可持续发展等因素综合考虑,选择最适合的处理方案。同时,加强废气排放管理和设备处理效率,增强环保意识,采取源头替代和控制也是减少

制药行业 VOCs 排放的重要途径^[3]。

4 制药废气中挥发性有机物的处理技术

4.1 冷凝法控制技术

冷凝法是基于物质在不同温度下的饱和蒸气压差异的原理工作的。当 VOCs 废气的温度降低时,其中的有机物成分会因饱和蒸气压的降低而冷凝成液体,从而实现 VOCs 的回收。这种方法特别适用于处理高浓度的 VOCs 废气,因为高浓度意味着更高的回收效率和经济价值。但冷凝法的能耗较高,因为需要大量的冷量来降低废气的温度。因此,在实际应用中,通常会将冷凝法与其他方法如吸附或吸收法结合使用,以提高整体的能效。此方法适合处理高沸点、高浓度且成分单一的 VOCs,不然成分复杂的气体冷凝下来后,不能回收,还需要进一步进行处理,这样会更高的处理成本。

4.2 吸收控制方法

吸附技术是采用吸收剂吸附和吸附技术从尾气中提取出有机污染物的一种技术。它的主要理论是使有机物质与吸收剂,形成一种相对稳定的物质,从而对尾气进行处理,常用的化学吸收剂有活性炭、树脂、分子筛等、沸石等。虽然吸附法处理效果好,适用面广,但是存在着处理困难,吸收剂容易后期处理会增加处理成本^[4]。

4.3 生物处理控制方法

生化法是应用微生物对尾气中的有机污染物进行降解的一种技术。它的主要理论是通过微生物,在一定的生长环境下,对尾气中的有机污染物进行生物分解,使之成为一种对人体无害的污染物,常用的生物处理技术有生物滤塔、生物膜反应器等。生物法虽然具有低成本和低能耗的优势,但是也有一些不足之处,如微生物的适应范围较窄,处理效率低,对于一些含有有毒有害物质的废气,微生物容易被毒害从而降低处理效率,同时处理效果会受到周围环境的制约。此方法适合处理一些低毒、低浓度、易降解的 VOCs。

4.4 催化氧化控制方法

催化氧化法是指通过催化剂对尾气中的有机污染物进行氧化处理。它的主要理论是:通过催化剂,在相对低温的条件下,对氧气进行催化,并将尾气中的有机化合物进行氧化,从而将其转变成二氧化碳和水等对人体无害的物质,常用的催化氧化催化剂有铜铝催化剂、锰铜催化剂等。采用催化氧化法处理废水效率高,工艺成熟,但存在着催化剂不稳定、容易中毒等问题^[5]。

4.5 燃烧法

燃烧法是在高温条件下,把 VOCs 氧化成二氧化碳和水,分为直接燃烧法、催化燃烧法、蓄热催化燃烧法和蓄热式焚烧法,有蓄热式焚烧(RTO)工艺和蓄热式催化燃烧(RCO)工艺。该两种工艺相对 TO、CO 一次投入费用更高,但处理中低浓度有机废气时运行费用更省,总体来说更经济。燃烧法处理效率高,适合废气浓度高的 VOCs,无回收价值的或有一定毒性的气体,但不适合燃烧后会产生腐蚀性的含卤

素废气,对于低浓度的 VOCs 燃烧后不能维持炉体的温度,需要补充其他燃料,运行成本也会很高。

5 制药废气中挥发性有机物的减排方法

制药废气中挥发性有机物的减排可以通过两方面来实现,一方面是在处理方式上提高处理效率来实现;另一方面可以通过源头上控制减少排放量实现。

5.1 增加处理效率的方法

应根据废气特点及浓度,选择合适的处理方式,可以是单独处理,也可以是组合处理方式,在选择处理的方式上尽量选择具有针对性的处理方式,同时在设计上也要针对废气排放特性进行设计。

除雾塔净化设备主要功能为除去气体中夹带的雾滴,一般用在喷淋塔之后。除雾塔的去除雾滴效果不好,会影响下一步活性炭的吸附效率,除雾塔的塔体材料可根据废气的成分、温度等差异,具有针对性地选用不同的材质,如 PP 板材、玻璃钢或者不锈钢材质。针对废气特性选对塔体材料,同时针对废气排放特性设计对应的除雾器,会增加除雾效果,同时减少雾滴后续处置设备的效率。

喷淋塔废气治理的关键技术主要包括吸收剂的选择、喷淋方式的设计和喷淋塔的结构设计。根据废气中的有害物质成分和浓度,选择适合的吸收剂。常用的吸收剂有水、活性炭溶液、氧化剂溶液等。喷淋方式的设计:喷淋方式的设计直接影响到吸收剂与废气的接触效果。常见的喷淋方式有喷淋塔顶喷淋、层式喷淋和喷嘴喷淋等。喷淋塔的结构设计:喷淋塔的结构设计应考虑喷淋塔的高度、截面形状和填料材料等因素,以提高废气与吸收剂的接触效果。

5.2 加强末端处理效率

①设计上有针对性的选择:设计根据废气特点、排放特性针对性地选择适合的处理方法。一方面,选择合适的吸附材料、催化剂材质、燃烧方式、温度等这些特性对于提高处理设施的效率都有很重要的影响。另一方面,进入治理设备的流速、停留时间等参数对于提高设施的处理效率也有很重要的影响。例如,废气进入活性炭吸附流速和停留时间都是有要求的,流速越慢,停留时间越长吸附效果越好。

②运行时针对性的调试:按照废气实际排放特点,细化运行方案,控制各运行参数等方法提高处理效率。

5.3 加强源头控制和替代

源头控制技术是 VOCs 减排策略中的首要选择,其核

心思想是从生产工艺的源头减少或消除 VOCs 的生成。这种方法的优势在于能够直接避免污染物的产生,从而实现最根本的减排。

5.3.1 替代材料与工艺

采用低挥发性或无挥发性的有机溶剂替代传统的高挥发性溶剂,如使用水性溶剂替代有机性溶剂,是源头控制的有效手段。同样,改进生产工艺,选择环境友好的生产方法和原材料,也能显著减少 VOCs 的排放。

5.3.2 设备优化与密封

加强设备的密封性能,防止 VOCs 在生产和处理过程中的泄漏,是源头控制减排另一重要方面。此外,从研发层面优化工艺操作条件,如降低操作温度、减少物料停留时间、同时严格控制员工操作过程中会产生 VOCs 无组织或有组织排放的重要节点,减少泄漏和不必要的排放等,也能在一定程度上减少 VOCs 的排放。

5.3.3 现场加强冷凝回收

对于生产使用单一溶剂时,可以在相应设备排气口上增加或配套的真空泵排气管上加装冷凝装置,把挥发性有机物在挥发出去之前冷凝下来,对工艺参数不影响的情况下,可以直接把冷凝下来的物料直接倒流回去回用。

6 结语

随着科技的发展和环保要求的提高,VOCs 处理技术已成为大气污染治理的关键。膜分离技术、树脂吸附、燃烧等新型技术为制药行业 VOCs 治理提供了新的思路和方法。这些技术各有优势,但仍需不断完善和优化以应对实际应用中的挑战。展望未来,我们应继续加大研发力度,推动技术创新,为实现更高效的 VOCs 减排和环境保护贡献力量。促进制药行业 VOCs 排放控制技术的广泛应用和产业升级。

参考文献

- [1] 张丹丹.工业挥发性有机物(VOCs)污染处理技术探讨[J].资源节约与环保,2021(7):100-101.
- [2] 谢银花.VOC废气处理技术探讨[J].制药管理,2021(21):48-49.
- [3] 李涛,汪鹏,刘忠生.炼厂多污染源VOCs废气处理技术与应用[J].当代制药,2021,50(4):944-948.
- [4] 胡文聪.大气中VOCs的监测和治理技术现状及应用进展[J].黑龙江环境通报,2022,35(2):63-65.
- [5] 王小明.大气中VOCs的监测和治理技术浅析[J].装饰装修天地,2020(1):132.

Analysis of Coal Chemical Industry Wastewater Treatment Technology

Zhengshun Ge

Jiangsu Yangjing Petrochemical Group Lianyungang Zhongxing Energy Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222006, China

Abstract

The research and application of coal chemical wastewater treatment technology has become an important part of the sustainable development of modern coal chemical industry. With the continuous expansion of coal chemical production scale, the discharge of wastewater has increased significantly, and the organic matter, heavy metals and other harmful components contained in the wastewater have posed a serious threat to the environment. Only the proper treatment of coal chemical wastewater can ensure the sustainability of the development of coal chemical industry. Therefore, it is particularly urgent to carry out efficient and economic wastewater treatment technology research. Based on this, this paper analyzes the coal chemical wastewater treatment technology and its application, and discusses the problems and countermeasures faced in the current coal chemical wastewater treatment, for the general peer reference and communication.

Keywords

coal chemical industry; waste water; treatment technology; application

煤化工废水处理技术分析

葛正顺

江苏洋井石化集团连云港中星能源有限公司, 中国·江苏 连云港 222065

摘 要

煤化工废水处理技术的研究与应用已成为现代煤化工产业可持续发展的重要组成部分。随着煤化工生产规模的不断扩大, 废水排放量显著增加, 废水中含有的有机物、重金属及其他有害成分对环境造成了严重威胁。只有慎重做好对煤化工废水的妥善处理, 才能确保煤化工产业发展的可持续性。所以开展高效、经济的废水处理技术研究显得尤为迫切。基于此, 论文对煤化工废水处理技术及其应用进行了分析, 探讨了当前煤化工废水处理中所面临的问题与对策, 以供广大同行参考与交流。

关键词

煤化工; 废水; 处理技术; 应用

1 引言

对于煤化工项目实施以及环境保护而言, 做好废水的有效处理至关重要, 是实现能源资源回收利用与实现可持续发展战略的重要保障。尤其是在新经济发展形势下, 煤化工废水的处理也必须与时俱进, 以最小成本实现项目建设与运行效益最大化, 也是我国能源资源产业实现进一步发展的关键。

2 煤化工废水的相关概述

在煤化工生产过程中, 煤炭是较为关键的原材料, 在经过化学加工处理之后能够转变成成为不同形态的燃料、化工产品, 再结合对其他特殊工艺的应用, 进而生产出更具实用

价值的化工产品。而这些产品的生成过程往往会产生大量的煤化工废水。煤化工废水的污染性、毒性极大, 成分较为复杂, 尤以氨、酚的含量较多, 同时伴有硫化物、氰化物、氧化物等上百种污染物质, 必须采用针对性处理措施, 才能避免煤化工废水的排放对周边大气、土壤、水体等环境造成较大污染。

煤化工废水的生成过程涉及诸多复杂工艺, 甚至每一个煤化工生产环节中都会产生不同的类型、污染程度的废水, 这也是煤化工废水处理难度较大的主要原因之一。同时生产技术、材料、设备等的变化, 也会影响废水中污染物质成分、含量等的变化, 进而增加废水处理技术的应用难度, 也对废水处理技术应用的持续创新提出了更高要求。一般来说, 煤化工生产涉及的不同流程产生的大量污染物质在经过化学反应处理之后会导致废水呈深色、浑浊状, 尤其是其中的许多难降解物质, 使得煤化工废水的处理难度较普通工业

【作者简介】葛正顺(1981-), 男, 中国甘肃兰州人, 本科, 工程师, 从事工业水处理研究。

废水的处理难度要大得多^[1]。

3 常见的煤化工废水处理技术

3.1 分离处理技术

在煤化工废水处理过程中,分离处理技术是较为常见的技术应用之一,主要是采用物理方法、化学方法或者是物化结合的方法对煤化工废水进行分离、回收,进而达到降低后续处理流程中污染成分对活性污泥的伤害程度的目的。就当前的实际应用而言,以下三种分离处理技术的应用相对较为广泛:一是脱酚蒸氨技术。在煤化工废水的实际分离处理过程中,脱酚蒸氨技术的应用可以实现对废水中酚、氨物质的针对性分离、回收,进而达到对资源的回收、循环利用的效果,同时奠定后续煤化工废水处理的基础。二是混凝吸附技术。混凝吸附技术主要应用于对煤化工废水的深度处理,其过程涉及较为复杂的药剂应用,包括硫酸铝、污水氧化铁、聚合氯化铝等,然后借助活性炭对废水杂质进行吸附清除,同时能够有效吸附废水中90%以上的化学耗氧量,除污效果较为显著^[2]。三是膜反应处理技术。这一技术的应用主要是借助了对膜生物反应装置、滤膜等的应用进行煤化工废水的处理。其中膜生物反应装置的应用主要涉及了对活性污泥、微生物膜过滤等技术的融合应用,能够获得较为稳定的污水处理后水质,同时具备占地面积小、操作流程简单,以及能够实现对难降解有机物去除等明显优势,在煤化工废水处理过程中有着较为广泛的应用。

3.2 生物处理技术

就当前的煤化工废水处理而言,好氧性活性污泥法与固定化细胞技术都是较为常用的生物处理技术。首先,其中好氧性活性污泥处理技术的应用主要是以筛选、引导、诱变、基因育种等方式对工程菌种进行培育,用于对煤化工废水的分解与处理;其次,固定化细胞技术结合了对化学原理与物理原理的应用,对能够实现对煤化工废水中难降解物质菌株的有效筛选,或者是运用基因工程技术(如克隆技术等)对特异性菌株进行固定,维持其对难降解物质处理的较高活性。再者,生物膜反应器(如生物滤池和生物膜反应器)也是有效的生物处理技术。该系统通过在载体表面附着微生物,形成生物膜,进而对污水中的污染物进行降解。生物膜反应器具有较高的处理效率和较小的占地面积,适合用于煤化工废水的处理中。对于氰化物废水,可以利用特定微生物群体降解氰化物。通过调节培养基的营养成分和环境条件,优化微生物的生长和代谢活动。该过程在处理氰化物废水时,通常需经过预处理阶段,以降低废水中氰化物的浓度至适宜的范围。此外,该技术在处理过程中可实现废水的回流利用,降低了资源浪费。生物处理技术在煤化工废水的大规模处理中的应用具备较好的时效性,处理成本也相对较低。

3.3 化学处理技术

化学处理技术在煤化工废水处理中的应用主要涉及电氧化法、试剂氧化法以及酸碱中和法的应用。其中电氧化法

的应用主要是借助对电解手段来进行反应的催化,实现对化工废水的有效处理;试剂氧化法的应用结合了对废水中有毒、污染物质的分析,采用相应的试剂进行针对性的化学反应构建,实现对污染物质的针对性处理^[3]。与臭氧法相比,试剂氧化具备成本低、反应持续时间长等应用优势,在煤化工废水处理应用中有着较为重要的推广价值。酸碱中和法是针对含有强酸或强碱的煤化工废水而设计的一种处理方法。通过投加相应的中和剂(如氢氧化钠、硫酸等),可以将废水中的酸碱度调节至中性,从而减少对后续处理设备的腐蚀性,确保整个处理系统的安全性及稳定性。这一方法对防止设备损坏、提高处理效率具有重要意义。此外,在处理氰化物废水过程中,可以通过添加重金属盐(如氯化铁、硫酸铜)促使氰化物与重金属离子结合,形成不溶性沉淀,从而实现去除。该方法需精确控制沉淀反应的条件,包括反应时间、温度及重金属的投加量,以确保沉淀的完全生成。

4 煤化工废水处理技术应用面临的主要问题

4.1 预处理问题

较之普通的工业废水处理,煤化工废水处理技术条件较为有限,并且有些企业对于煤化工废水处理过程中的预处理工作认识不足,或者是采用的废水处理流程较为落后,甚至仅仅是进行脱酸、萃取、脱氨,以此来对废水中的酚、氨进行处理。但是由于废水的碱性度较高,除酚效果欠佳,以及导致生化阶段废水中含有大量氨成分,煤化工废水处理的整体效果差强人意。

4.2 处理技术过于单一

煤化工废水的成分较为复杂,仅仅采用单一的处理技术显然难以实现对废水污染物的彻底处理,需要采用组合工艺才能获得较好的处理效果。然而,煤化工废水的成分并非一成不变,即便是某一阶段表现高效的组合工艺,也难以确保长期、持续的较好效果,而是需要针对不同废水进行最适合组合工艺的研究,而这一研究过程不但难度较大,且持续时间较长,对煤化工废水处理发展造成较大制约。

4.3 处理成本较高

随着社会经济不断发展以及人们生活水平的不断提高,环境保护工作也越发受到社会各界的高度重视。在环保方面,国家、地方政府也出台了诸多相关法律、政策,工业生产的环保力度也不断加强。当前,中国在煤化工废水处理方面的技术、设备仍需改进、完善,这些都需要投入大量的资金成本,许多环保节能效果较好的技术、设备的应用与推广也因此受到较大制约。企业废水处理技术、设备的引进成本居高不下,以及大量净化剂的使用需求,使得煤化工企业面临较大的资金压力。

5 煤化工废水处理技术优化措施

5.1 预处理技术优化

首先,在酚类回收环节。当前煤化工废水的脱酚处理

主要是采用溶剂萃取的方式,萃取剂主要包括甲基异丁基酮等,采用循环油泵将萃取剂溶剂油抽到萃取塔底部与萃取塔上部进来的含酚废水进行逆流接触,在溶剂油的作用下酚、碱进行互相反应生成酚盐,酚盐进入油槽实现循环利用。其次,在去除悬浮物、油类物质环节。结合对气浮法、沉淀法等方法的应用实现对废水悬浮物、油类物质的快速处理,如此提高气浮装置过滤器的处理效果。最后,在难降解有机物的处理阶段。酚类等难降解物质、有毒物质的处理需要做到科学、合理,可采用超声波氧化技术进行废水的预处理,奠定后续废水处理基础,以此提高废水处理便利性与整体效果。

5.2 生化处理技术优化

煤化工废水中的有机物主要在预处理阶段进行处理,但是并不能彻底清除,废水中残留的少量有机污染物仍需进行进一步去除。借助微生物自身的新陈代谢作用对这些难降解有机污染进行处理能够取得较为良好的效果,产生的水与二氧化碳不具备污染性。进一步优化生化处理技术的应用,是降低废水处理成本,提高处理效果的重要方式,包括在设备应用、操作工艺等方面进一步优化,需要结合微生物产生的反应类型,如厌氧反应、好氧反应等,作出针对性调整,实现对废水有机污染物的高效处理。

5.3 深度处理技术优化

对于煤化工废水处理涉及的深度处理技术多种多样,需要结合废水特征分析进行针对性应用,确保废水处理达标排放。除了常规的吸附法、膜分离法、混凝沉淀法、氧化法、生物技术等的应用之外,对煤化工废水的深度处理主要针对最后剩余的难降解污染物,如各种有机盐、COD等。加强对物理、化学、生物相结合的方法的研究与应用,创新煤化工废水联合处理技术,以最简单、低成本、高效率的方式,实现对废水达标排放处理。

5.4 加强技术应用的精细化管理

煤化工生产本身属于技术密集型产业,需要实施精细化管理方可化工企业的可持续发展。对此,相关企业需要从整体上研究、探析煤化工废水处理各个过程、流程之间的系统联系,结合对原料质量、工艺设计、生产管控等来分析煤化工废水污染成分的来源与特点,进而研究针对性措施,实现对污染排放的有效管控。煤化工废水的产生规模较大,废水处理工艺技术的应用需要进行工业化构建,加强工艺应用的环保创新,以此实现较好的成本效益与资源回收利用效益。

6 煤化工废水处理技术发展趋势

煤化工生产会受到污水处理工艺应用的较大影响,同时煤化工废水处理技术应用的经济性、稳定性也成为了当前煤化工技术行业致力研究的主要方向。采用预先物化处理、生化处理、深度处理的三点处理流程,以及与传统简单的污水处理工艺相结合,使得污水处理更为彻底。

煤化工废水中的难降解有机物含量较高,且成分较为复杂。传统的较为成熟的处理工艺适用于出水量供小于求的情况,而这难以满足废水回用的要求。融合多种处理技术应用优势,是提高煤化工废水处理出水效果的重要措施,因此需要加强对高效、复合处理工艺的积极探索与研发,这也是当前煤化工废水处理领域发展的重要趋势之一。一些高级氧化废水处理技术应用的处理效率较高,人为可控性较好,且处理结果的废水水质具备较好的可利用性,因此出水效率较高,如何处理氧化溶解等一系列问题,也是当前需要研究解决的关键难题,包括成本高、能耗大也成为高级氧化废水处理技术应用的限制。生物膜处理技术因具备变化性小、无化学反应、性价比高、适应性强、能耗低等优势,在煤化工废水处理方面有着较为广阔的应用前景,当前优化制备技术、提高分离处理效果、提高水通量、提高菌株使用寿命成为了生物膜处理技术发展研究的重要方向。

7 结语

综述可知,煤化工生产过程中产生的大量废水中含有许多难降解、高危害的污染物质,直接排放必然会造成严重的生态环境污染。加强对煤化工废水处理技术的应用也成为了这些企业必须予以高度重视的发展内容与环节。煤化工企业的技术改革需要重视废水处理技术的应用创新,准确把握煤化工废水处理各个阶段的重点与要点,结合煤化工生产工艺应用的特点分析废水中的污染成分,进而针对不同的污染物,发挥不同煤化工废水处理技术的应用优势,加强废水处理工艺应用整合,创新煤化工废水处理工艺体系,确保废水达标排放,奠定煤化工行业可持续发展的重要基础。

参考文献

- [1] 张鸿剑.天府新区化工企业废水处理现状及治理建议[J].化工设计通讯,2022,48(7):58.
- [2] 陆宜航,姚乾泰,屠秉坤,等.化工企业废水处理工艺分析[J].中国资源综合利用,2022,40(10):53.
- [3] 王镜惠,刘娟,曹宇.煤化工废水处理用复合金属氧化物催化剂的制备与性能研究[J].当代化工,2023,52(2):350-355.

Research on the Application and Corrosion Protection of High-performance Materials in Chemical Machinery

Gao Zhang

Lianyungang Petrochemical Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222000, China

Abstract

With the continuous development of industrial production, chemical machinery has higher and higher requirements for material performance. First, we evaluated the mechanical properties and corrosion resistance of a variety of high-performance materials. After fine screening, we established several of the most valuable high performance materials. Secondly, we applied these materials in chemical machinery and tested and compared their performance in practice to verify their practicability. Finally, facing the corrosion problems occurring during the actual use, we explored different corrosion prevention strategies and optimized them according to the effect and cost. It is found that the performance and life span of chemical machinery can be significantly improved by selecting high performance materials with excellent performance and combining with reasonable corrosion prevention strategy.

Keywords

high-performance materials; chemical machinery; corrosion protection; material application; mechanical properties

化工机械中的高性能材料应用与腐蚀防护研究

张高

连云港石化有限公司, 中国·江苏 连云港 222000

摘要

随着工业生产的不断发展, 化工机械对材料性能的要求越来越高。首先, 我们对多种高性能材料的机械性能、耐腐蚀性能进行了评估。经过精细筛选, 我们确立了几种最具应用价值的高性能材料。其次, 我们将这些材料应用于化工机械中, 测试和对比了其在实际操作中的性能表现, 以验证其实用性。最后, 面对实际使用过程中出现的腐蚀问题, 我们探索了不同的防腐策略, 并根据效果和成本进行了优化。发现, 通过选用性能优异的高性能材料, 并配合合理的防腐策略, 能够显著提高化工机械的性能与寿命。

关键词

高性能材料; 化工机械; 腐蚀防护; 材料应用; 机械性能

1 引言

当今社会, 工业生产技术的飞速发展对化工机械提出了更高的要求, 尤其是对材料性能的要求。愈加严重的腐蚀问题以及对化工机械性能提升的迫切需求, 使得寻找高性能材料及其在化工机械中的应用成为当前非常重要的研究课题。过去的理论研究和应用实践表明, 通过选用性能优异的材料, 并配合有效防腐策略, 能够显著提高化工机械的性能与寿命。然而, 如何评估和筛选高性能材料, 如何把这些材料更好地应用于化工机械中, 并对其进行有效的腐蚀防护, 依然是一个亟待解决的难题。针对化工机械中的这种情况, 我们将系统地调查和对比多种高性能材料的性能, 揭示其在实际应用中的优势和不足, 开发合理有效的防腐

策略, 达到优化化工机械性能的目标。

2 评估并选择高性能材料

2.1 高性能材料的基本介绍

高性能材料的基本介绍对于理解其在化工机械中的应用至关重要^[1]。随着科学技术的迅猛发展, 高性能材料已经成为满足现代化工机械产业对材料强度、耐久性、抗腐蚀性等特性需求的重要元素。高性能材料泛指那些拥有优异机械性能和特殊物理、化学及生物性能的材料。常见的高性能材料包括特种金属合金、高性能陶瓷、先进复合材料以及特种高分子材料等。

特种金属合金, 如镍基合金、钛合金, 因其卓越的强度和耐腐蚀性能, 被广泛应用于极端环境下的化工机械中。高性能陶瓷材料具备优异的高温性能与化学稳定性, 常用于需要承受高温和化学侵蚀的部件。先进复合材料则因其比强度高、质量轻且具有可设计性, 成为领域内研究和应用的热

【作者简介】张高(1986-), 男, 中国安徽阜阳人, 助理工程师, 从事化工机械研究。

点。而特种高分子材料如氟塑料和工程塑料,因其耐化学性和加工性能,已在多种化工设备中得到应用。

高性能材料的发展不仅依赖于其独特的材料特性,还得益于现代材料科学的进步。通过合成新型化合物以及优化传统材料的微观结构,研究人员不断提高这些材料的性能,使其在满足化工机械严苛要求的也具备一定的经济性,为工业应用提供了更多可能。

2.2 高性能材料的机械性能评估

在评估高性能材料的机械性能过程中,需充分考虑其基本特性,包括强度、韧性、硬度和耐磨性。材料的强度指其承受外力而不发生破坏的能力,是选材的重要指标之一^[2]。韧性涉及材料在受力变形时吸收能量的能力,直接影响化工机械在动态负荷下的运行稳定性。硬度反映材料抵抗变形和划痕的能力,对于摩擦接触部件尤为重要。耐磨性则指材料在摩擦条件下对抗磨损的能力,直接关系到设备的使用寿命与维护成本。

评估过程中,需模拟实际工况,对材料进行拉伸、压缩、弯曲等机械性能测试,以获得准确的数据支持。实验结果显示,不同的高性能材料在机械性能方面表现出明显差异。在具体应用中,应根据化工机械的实际需求,权衡各项机械性能的优先级,确保选材能够在高压、高温及化学侵蚀的复杂环境中保持稳定。通过对比分析发现,那些具备优异机械性能的材料不仅满足基本使用要求,还显著提高了化工机械的整体可靠性和安全性,为进一步研究奠定了坚实基础。

2.3 高性能材料的耐腐蚀性能评估

高性能材料的耐腐蚀性能评估对于化工机械的应用至关重要。耐腐蚀性能测试主要包括盐雾试验、电化学腐蚀试验和高温高压腐蚀试验等方法。盐雾试验主要用于模拟海洋环境对材料的腐蚀作用,通过暴露于盐雾环境中一定时间,观察材料表面的腐蚀现象。电化学腐蚀试验则通过测量电极电位和腐蚀电流来评估材料在特定介质中的腐蚀速率。高温高压腐蚀试验则在模拟化工设备运行条件下,评估材料在极端环境中的稳定性和耐久性。这些试验方法相结合,能够全面反映材料的耐腐蚀性能,为后续材料的应用提供了科学依据。研究表明,一些新型合金材料和复合材料在不同腐蚀环境中展现出优异的抗腐蚀性能,尤其是在酸性和碱性介质中表现突出^[3]。这为化工机械的设计和选材提供了关键参考,能够有效延长设备使用寿命,降低维护成本。

3 高性能材料在化工机械中的应用试验

3.1 利用选定的高性能材料改进化工机械

在化工机械领域,为了满足不断增长的工业需求,对材料性能的改进成为关键。在这次研究中,选用了一系列具有优良机械及耐腐蚀特性的新型高性能材料,应用于化工机械的结构和功能部件,以提升整体性能。为了实现化工机械的有效改进,选用的高性能材料需要具备良好的抗压强

度、韧性和抗疲劳性能,以适应化工生产过程中复杂而苛刻的物理条件。

将这些材料应用到化工机械的关键部件中,包括反应器内衬、传动轴、泵体等。这些部件在生产过程中必须承受高压、高温及强腐蚀环境,材料选用是决定性因素。选用的新材料凭借其优异的耐腐蚀性和热稳定性,有效减少了腐蚀速率,进而延长了设备的使用寿命。

实验设计中,通过实际工况模拟和实验室测试,对改良后的化工机械进行全面的性能评价。重点观察了改进材料在高温高压环境下的稳定性、抗化学腐蚀能力以及在长时间运行后机械强度的变化。实验结果显示,应用高性能材料后的化工机械不仅在耐用性上有显著提高,维护成本也得以降低,为化工生产的持续安全运行提供了重要保障。这种改进方法为以后化工机械的材料选择和结构设计打开了新思路。

3.2 测试改良后的化工机械的性能表现

在高性能材料的应用试验中,化工机械的性能表现测试至关重要。对于改良后的设备,需通过一系列严格的试验来评估其在实际操作条件下的表现。测试主要从机械强度、耐腐蚀性、耐高温性和经济性等多个方面进行。

机械强度测试包括耐压能力和抗拉伸能力的测定。在实验室环境中,应用标准测试方法,通过对设备关键部位施加一定压力,观察材料变形和破裂情况,从而评估其承载性能。耐腐蚀性测试则在腐蚀介质环境中进行,分别记录不同节点的质量损失和表面形貌变化,以量化材料的抗腐蚀性能。

对于耐高温性,试验条件设置在化工生产常见的高温环境,将设备暴露在高温应力下,观察其热稳定性和结构完整性。综合考虑材料的性能提升和成本投入,通过经济性分析评估其在实际应用中的效益。

所有测试数据经过统计分析,结果表明改良后的化工机械在关键性能指标上均有显著提升。由此证明,高性能材料在化工机械中的应用有效提高了设备的耐用性和可靠性,为其在复杂工况下的长期使用提供了保障。

3.3 对比原材料和改良材料的实际运行性能和效果

在高性能材料应用于化工机械的过程中,对比原材料和改良材料的实际运行性能和效果是评估材料适用性的重要步骤。实验选取了几种常见的化工机械使用的原材料与新型高性能材料进行对比测试。结果表明,高性能材料在高温、高压和化学侵蚀等极端条件下表现出了优异的耐久性和稳定性。改良材料在延展性和强度方面明显优于传统材料,这提高了化工机械在操作中的效率和安全性。

在同等条件下,改良材料组件的腐蚀速率大幅降低,使用寿命显著延长。这不仅减少了维护频率,还降低了因设备故障而导致的停机时间,使得总运营成本得到了控制。综合比较结果显示,采用高性能材料后,化工机械的整体性能和经济效益得到了加强,充分验证了改良材料的应用价值。

4 研究并优化化工机械的腐蚀防护策略

4.1 实际工业环境中的腐蚀问题分析

在实际工业环境中,化工机械常面临多种腐蚀问题,这些问题不仅影响设备的安全性和可靠性,还直接关系到其使用寿命和维护成本。分析这些腐蚀问题,需要对工业环境中的腐蚀介质进行全面识别。化工生产中常见的腐蚀介质包括酸、碱、盐以及各种有机和无机溶剂,这些介质通常具有较强的化学活性,易与材料表面发生反应,导致材料腐蚀。温度、湿度、压力等环境条件也会加速腐蚀过程。在化工机械的实际使用中,电化学腐蚀、应力腐蚀和点蚀是较为常见的腐蚀形式。

电化学腐蚀是由于化工机械暴露在电解质溶液中,发生电化学反应所致。当不同金属接触或同一金属的不同区域存在电位差时,腐蚀速率增加。应力腐蚀则主要由机械应力与腐蚀介质的共同作用引起,导致材料在相对较低的应力水平下发生断裂。点蚀是局部化学或电化学腐蚀造成的,常在金属表面形成小孔,会严重降低材料强度。

分析这些腐蚀问题的成因和模式是制定有效防腐策略的基础。深入理解腐蚀机理,有助于针对不同的腐蚀环境选择合适的高性能材料和优化防腐措施,以提高化工机械的耐用性和安全性。

4.2 探索针对不同腐蚀情况的防腐策略

在化工机械中,腐蚀是一项常见且复杂的问题,探索针对不同腐蚀情况的防腐策略至关重要。腐蚀形式多样,包括均匀腐蚀、局部腐蚀、缝隙腐蚀、点蚀、应力腐蚀等,不同的腐蚀类型需要针对性策略加以应对。对于均匀腐蚀,通常采用优选耐腐蚀材料或者增加涂层的方法,以减少其发生的可能性。局部腐蚀则需通过增强材料的表面光洁度来防止,可以采用阴极保护或阳极保护技术。缝隙腐蚀常发于一些机械结合部位,改善设计,减小缝隙、使用密封垫圈是重要措施。对于点蚀问题,选择合适的合金材料以提高抗点蚀能力是关键。应力腐蚀通常通过降低材料的残余应力或选用抗应力腐蚀材料来加以防止。环境控制也是重要的防腐措施之一,通过控制工作环境的温湿度和化学成分可以有效延缓

或阻止多种腐蚀类型的发生。多种防腐策略搭配使用效果更佳,结合实际工况进行策略选择与组合,确保策略的有效应用,能够为化工机械的长效运行提供保障。不同策略的适配性和经济性需要通过实验与长期监控进行验证与调整,以实现性能与成本的平衡。

4.3 根据效果和成本优化防腐策略

在防腐策略优化过程中,效果和成本是关键考量因素。有效的防腐策略需在提升材料耐久性能的保持经济可行性。性能卓越的防腐涂层虽能延长材料寿命,但其高昂的成本可能限制其广泛应用。通过综合分析防腐效果与投入成本,选择最具性价比的方案显得尤为重要。在实际应用中,可借助先进的材料工程技术,如纳米复合涂层和电化学保护方法,不仅提高防护效果,还控制成本。持续监测和反馈机制能帮助优化防护策略,确保其始终符合技术和经济的要求。这样,在保障化工机械稳定运行的最大限度降低维护与更换的经济负担,提升生产效益。

5 结语

论文通过评估多种高性能材料,选择出最具应用价值的几种,并将其应用于化工机械中,验证了它们的实用性。面对实际使用过程中的腐蚀问题,我们优化并探索了不同的防腐策略,得到了显著的效果。这一过程显示,通过选用性能优异的高性能材料,配合合理的防腐策略,能够显著提高化工机械的性能和寿命。然而,本研究的局限性主要在于,所选定的材料和防腐策略可能并非适用于所有的化工机械和环境。另外,对于一些特殊的条件或者环境,可能还需要进一步的实验和研究去验证一些预设的结论。因此,对于高性能材料的应用和腐蚀防护策略,我们还需要更深入细致地研究,以期找出更多的可能性,并以此为化工机械的发展带来更突出的成果。

参考文献

- [1] 李皓.化工机械材料腐蚀与防护[J].化工管理,2021(5):129-130.
- [2] 王翔.化工机械的腐蚀防护措施[J].商品与质量,2019(25):132-134.
- [3] 关凯,李彤.浅谈化工机械材料腐蚀与防护[J].市场周刊·理论版,2020(78):150-153.

Optimization and Evaluation of Heavy Oil

Ning Wu

Liaoh Petroleum Exploration Bureau Co., Ltd. Petrochemical Technology Service Branch, Panjin, Liaoning, 124010, China

Abstract

Facing the global energy crisis, the development and utilization of heavy oil is of great significance. Because of its large viscosity and difficult transportation, reducing the viscosity has become a key grasp. In this paper, heavy oil viscosity-reducing chemicals are preferred and evaluated. Based on the principle of chemical viscosity reduction, the polyamide-ether viscosity lowering with good viscosity reduction effect was selected through comparative experiments. By evaluating the viscosity reduction effect, stability and temperature resistance of the chemical viscosity reducer, it is found that the viscosity reducer can still maintain the low viscosity state of thick oil at the temperature of 120°C. Further studies of the antiviscosity mechanism found that polyamide-ether is suitable for reducing the number of polar groups in crude oil. This paper provides new solutions and theoretical support for solving the problem of heavy oil transportation, which has important practical value and research significance.

Keywords

heavy oil reducing viscosity; chemical viscosity reducing agent; polyamide-ether; viscosity reducing mechanism; conveying heavy oil

稠油降黏化学剂的优选与评价研究

吴宁

辽河石油勘探局有限公司石油化工技术服务分公司, 中国 · 辽宁 盘锦 124010

摘要

面对全球能源危机, 稠油的开发利用具有重要意义。因其黏度较大, 输送困难, 降低黏度成为一个关键抓手。论文对稠油降黏化学剂进行了优选与评价。基于化学降黏的原理, 通过对比试验筛选出了具有较好降黏效果的聚酰胺-醚类降黏剂。通过评价化学降黏剂的降黏效果、稳定性和耐温性, 发现该降黏剂在120℃温度下依旧能保持稠油的低黏状态。进一步的降黏机理研究发现, 聚酰胺-醚适用于降低原油的极性基团数量。论文为解决稠油输送问题提供了新的方案和理论支持, 具有重要的实用价值和研究意义。

关键词

稠油降黏; 化学降黏剂; 聚酰胺-醚; 降黏机理; 输送稠油

1 引言

随着我们对能源的需求增加, 很重的稠油变得更重要。但是, 稠油很难流动和处理。为了解决这个问题, 降低稠油的黏度很重要, 化学降黏剂可以帮助我们。我们找到了一种很好的降黏剂, 叫聚酰胺-醚类降黏剂。它能在高温下降低油的黏度, 效果很稳定。研究发现, 这种降黏剂可以减少油的极性, 让油更好流动。这给我们处理和利用稠油提供了新的方法和理论帮助。

2 全球能源危机与稠油开发重要性

2.1 全球能源危机的现状与趋势

全球能源危机的现状反映了石油等传统能源资源的紧缺及其价格的不断波动^[1]。随着世界经济的快速增长, 能源

需求不断增加, 而化石燃料的储量有限, 供应与需求的矛盾日益加剧。石油作为全球经济的主要能源来源, 面临着资源枯竭和环境污染的双重挑战。最新的研究表明, 化石燃料的过度开采对地球生态环境造成不可逆的损害, 这也促使各国政府和科研机构寻找可替代能源和提高原有能源使用效率。与次稠油作为石油资源的重要组成部分, 因其储量丰富、热值高而受到高度关注。稠油开采困难和高运输成本成为其大规模应用的主要障碍。在当前能源背景下, 促使世界各国及研究者积极寻求更具经济性和环境友好的稠油开发利用方案。

2.2 稠油开发的重要性和难点

稠油作为一种重要的非常规石油资源, 其开发在全球能源供应中扮演着重要角色。稠油开发面临诸多挑战, 主要源于其高黏度的性质。稠油的高黏度导致开采和输送过程中需要耗费更多的能量, 从而增加成本。高黏度还会影响稠油的流动性, 在管道运输和储存过程中容易造成堵塞和效率低

【作者简介】吴宁(1987-), 男, 中国河北定县人, 本科, 工程师, 从事油田化学研究。

下。这些因素限制了稠油资源的经济效益和市场竞争能力。稠油开发的难点强调了有效降黏技术的重要性,这对于提高资源利用效率和降低供应风险至关重要。研究稠油降黏方法,以克服开发难点,具有迫切性。

2.3 稠油的降黏问题和传统解决方式

稠油因其高黏度特性在输送过程中面临诸多难题,降黏成为解决此类问题的关键。传统上,通过加热提高稠油温度以降低黏度是最为常见的方法,这种方法能耗高且效率有限。采取掺稀油、添加乳化剂等方式也是常规手段,但存在成本高昂、操作复杂等缺点。物理方法如超声波、磁处理虽能短暂降低黏度,却难以长期维持效果。寻找高效节能且稳定持久的化学降黏剂成为稠油降黏技术研发的重要方向。

3 稠油降黏化学剂的优选

3.1 稠油降黏化学剂的类别与属性

稠油降黏化学剂的主要类别包括表面活性剂、聚合物和助溶剂等。表面活性剂通过降低油水界面张力、改变油水两相的润湿性,能够有效降低稠油黏度。聚合物降黏剂通过分子链的缠绕、滑动作用,能够在高温高压下稳定油相,从而改善稠油的流动性。助溶剂则通过在稠油中溶解、分散特定的组分来增强稠油的流动性。这些化学剂各具特性,表面活性剂适用于处理含水较多的稠油,聚合物则对高温环境有较好适应性,而助溶剂在提高稠油运输效率方面表现出色。研究的关键在于根据稠油的具体性质和运输条件,选择合适的降黏化学剂,以实现最佳的降黏效果和经济效益。

3.2 实验选择聚酰胺醚类降黏剂的过程和原因

在选择稠油降黏化学剂时,实验重点考察了各种化学剂的降黏性能、稳定性及耐温性。聚酰胺醚类降黏剂凭借其独特的分子结构,展示出显著的降黏效果。该实验以模拟稠油在高黏度状态下的输送条件为基础,评估不同化学剂在不同温度及压力下的性能表现。聚酰胺醚类降黏剂由于具有独特的极性基团结构,能够有效降低稠油的黏度,提高流动性,在120℃的高温环境下仍保持其作用效率^[2]。试验数据表明,聚酰胺醚类降黏剂不仅在降低黏度方面表现优异,还显示出良好的稳定性和耐热性。正是这些综合性质,使得聚酰胺醚类降黏剂在多种候选化学剂中被选为最佳降黏剂,具备实用性与可靠性。

3.3 聚酰胺醚类降黏剂的降黏效果评价

在对聚酰胺醚类降黏剂的降黏效果进行评价时,采用了系统的实验方法。通过实验比较不同浓度下聚酰胺醚的降黏效率,确定其最佳使用浓度。在对比试验中,聚酰胺醚能够显著降低稠油黏度,特别是在高温环境中,仍保持良好性能。实验结果表明,聚酰胺醚在稠油中的溶解性良好,能够有效削弱油分子间的作用力,从而提高稠油的流动性。通过对比市场上其他降黏剂,聚酰胺醚展示了较高的降黏效能和稳定性,是稠油降黏的理想选择。

4 耐温性评价与机理研究

4.1 聚酰胺醚的稳定性耐温性实验结果

聚酰胺醚的耐温性及其稳定性在稠油降黏应用中至关重要。实验在不同温度条件下对其进行评价,结果表明,该化学剂在高达120℃的环境中依然能有效维持其降黏性能。具体而言,在较高温度下,聚酰胺醚与油相间的相互作用未出现显著减弱,稠油的黏度显著降低。这一性能的维持归因于聚酰胺醚分子结构的热稳定性,即其主链及侧链在高温下仍能保持完整,不易发生断链或化学性质改变。实验测得化学剂在高温条件下的溶解性保持良好,避免了相分离现象的发生。这些实验结果验证了聚酰胺醚在高温条件下的稳定性与耐温性,为其在稠油降黏领域的广泛应用提供了强有力的支持。

4.2 聚酰胺醚降低原油极性基团数量的机理研究

聚酰胺醚类化学剂在降低原油极性基团数量方面展现出显著的效果。研究表明,原油中的极性基团往往通过形成氢键等强分子间作用力,导致原油黏度增加。聚酰胺醚的分子结构中包含的酰胺基团和醚基团可以通过与极性基团发生作用,从而有效地减弱这种分子间的强作用力。实验数据表明,在聚酰胺醚的作用下,原油分子间的氢键数量显著减少,极性物质在介质中的分散性得到提升。此过程不仅降低了原油体系内的内摩擦力,还改善了其流体性特征。这一机制解释了聚酰胺醚在高温条件下能够持续发挥降黏作用的原因,为稠油的工业输送提供了广阔的应用前景与理论基础。

4.3 聚酰胺醚改善原油流动性的原理

聚酰胺醚在稠油降黏过程中,通过与原油中的极性分子发生作用,减少分子间的相互作用力,进而有效降低油流的黏滞性。其分子结构中特有的酰胺和醚键,使其能够与原油中的极性基团发生特异性结合,破坏稠油分子之间的氢键和范德华力,显著降低流体内部分子间的黏性。聚酰胺醚的这种作用机制,不仅改善了稠油的流动性,还使得其在输送过程中所需的泵送能量减少,提升了输送效率。其在高温条件下的稳定性进一步增强了其工业应用的可行性。

5 聚酰胺醚降黏剂对解决稠油输送问题的实用价值和研究意义

5.1 聚酰胺醚在稠油输送中的应用前景

聚酰胺醚降黏剂在稠油输送中的应用前景广阔,主要体现在其出色的降黏效果和稳定的耐温性。当前,稠油的高黏度特性使得输送过程耗能高、成本大,而聚酰胺醚的加入能显著降低原油黏度,改善流动性,从而降低能耗。其在高温条件下的稳定表现,使其在不同地质条件下的石油开采和输送中均表现优越,适合应用于北美、俄罗斯等高寒地区的油田开发。聚酰胺醚降黏剂的环境友好特性符合现代环保要求,为稠油输送提供了一种经济性与环境性兼具的解决方案。

案。聚酰胺醚降黏剂在全球范围内推广应用具有重要意义,将助力未来能源行业的发展与革新。

5.2 对降黏剂优选和评价方法的研究意义

针对降黏剂优选和评价方法的研究具有重要意义。通过精确选择合适的化学剂,可以显著提高稠油降黏效果,从而为稠油的输送和加工提供更为可靠的技术支持。对降黏剂的系统评价方法能够确保所选化学剂在不同工况下都能保持其预期功能,尤其是在高温条件下的稳定性评价,这对实际应用至关重要。通过深入理解降黏机理,能够指导新型降黏剂的研制和配方优化,提高稠油处理技术的整体水平,有效降低输送成本,提升油田开发效率。而且,这种优选与评价方法拓展了化学剂设计与应用的科学基础,为解决复杂油藏问题提供了潜在的创新途径,推动稠油开发领域的持续进步。

5.3 对降低稠油输送成本提高开发效率的意义

聚酰胺醚降黏剂在稠油输送中的应用显著降低了输送成本,提高了开发效率。通过降低稠油的黏度,减少了输送过程中对动力的需求,从而降低了能耗和设备磨损。降低的黏度提高了管道输送的流动性,减少了管道堵塞和维护的频率,延长了设备寿命。这种化学处理方法简化了稠油的预处理工序,减少了人力和物力消耗,提升了整体经济效益。聚酰胺醚降黏剂在降低稠油开发和运输的成本方面展现出卓越的应用潜力,对于提高稠油资源的开发率具有重要的推动作用。

6 耐温性评价与机理研究,最后举证该研究的实用价值和研究意义

在理论意义上,对降黏剂优选和评价方法进行了深入探讨。通过对比试验,系统地验证了聚酰胺-醚在不同条件下的降黏效果,不仅提供了一种可行的稠油处理方案,还对化学剂的筛选与评价过程提供了科学依据。对聚酰胺-醚降黏机理的揭示,进一步推进了化学降黏理论的发展,为未来的研究探索奠定了基础。在耐温性能及降黏机制上的分析为相关领域的其他研究提供了参考和借鉴价值。

研究表明聚酰胺-醚还可用于降低稠油输送成本,提高开发效率。其低黏特性有助于减少油井的操作能耗,使得稠油井开采的经济效益显著提高。通过化学降黏剂改性稠油,

也能有效降低管道输送过程中所需的压力,延长输送设备的使用寿命,降低维护和更换成本。

聚酰胺-醚降黏剂研究的实用价值与研究意义还体现在对环境保护的贡献上。相比于物理加热方式,化学降黏剂的应用大大降低了温室气体的排放量,减小了对环境的影响和破坏。聚酰胺-醚降黏剂的应用不仅降低了资源浪费,还促进了稠油资源的高效开发利用,符合可持续发展的要求。

聚酰胺-醚作为一种新型的化学降黏剂,在稠油的开采与运输中表现出极大的潜力。其良好的耐温性、有效的降黏机理以及广泛的应用前景,为稠油开发提供了一条可行之路。通过科学的实验设计与系统的机理研究,该研究不仅为实际应用奠定了基础,也为后续研究提供了重要的理论支持和技术方向。

7 结语

通过本次研究,我们对降黏化学剂进行了一系列的优选与评价,最终筛选出了聚酰胺-醚类降黏剂作为优选降黏剂。实验发现,此类降黏剂不仅具有优良的降低稠油黏度的能力,而且在高温环境下依然能保持最佳的稳定性和耐温性。这对于解决稠油输送过程中的问题,具有重要的实际应用价值。然而,本研究仍存在一些局限性^[3]。首先,针对聚酰胺-醚的具体分子结构,需要进行进一步深入的研究以解析其降黏机制。其次,尽管聚酰胺-醚对稠油具有良好的降黏效果,但如何在工业生产中实现大规模应用仍有待探讨。最后,稠油中的复杂成分如含硫、含氮化合物对降黏效果的影响以及如何解决可能产生的环境问题也需要我们未来研究的重点。为此,进一步的研究应着重于优化聚酰胺-醚类降黏剂的结构以增强其降黏效果,研究该类降黏剂的生产工艺和稠油的混合过程,以期实现低成本、环保的稠油降黏处理。我们期待在未来的研究中,能够以更优的解决方案促进稠油的高效、安全运输。

参考文献

- [1] 徐家丽,秦冰,赵琳,等.稠油油溶性降黏剂及其降黏机理研究进展[J].应用化工,2021,50(6):1627-1631.
- [2] 张慧先.降黏剂浓度对稠油降黏效果评价研究[J].石化技术,2020,27(7):151-152.
- [3] 王彦玲,许宁,张传保,等.稠油降黏剂的降黏机理研究进展[J].应用化工,2021,50(11):3069-3073.

Research on the Optimization of Benzene Hydrogenation Process Flow

Haibo Zhang

CHN Energy Mengxi Huarui Chemical Co. Ltd., Ordos, Inner Mongolia, 016062, China

Abstract

Benzene hydrogenation process is an important chemical process, and its optimization research is of great significance to improving production efficiency, reducing energy consumption and reducing environmental impact. The optimization measures of the benzene hydrogenation process are discussed to improve the selectivity and yield of the benzene hydrogenation reaction. Firstly, this paper summarizes the basic principles and process of the existing benzene hydrogenation process, and proposes the optimization direction in the reaction conditions, catalyst selection, equipment improvement, etc. On this basis, the influence of different parameters on the benzene hydrogenation process and how to achieve the best process effect by controlling these parameters are analyzed in detail. The results show that the reasonable process optimization can significantly improve the economy and environmental friendliness of benzene hydrogenation process, and provide the theoretical basis and practical guidance for the sustainable development of chemical production.

Keywords

benzene hydrogenation; process optimization; reaction conditions; catalyst; process improvement

苯加氢工艺流程优化研究

张海波

国能蒙西华瑞化工有限公司, 中国·内蒙古 鄂尔多斯 016062

摘要

苯加氢工艺是一种重要的化工过程, 其优化研究对提升生产效率、降低能耗、减少环境影响具有重要意义。论文通过对苯加氢工艺流程中的关键环节进行深入分析, 探讨了工艺流程的优化措施, 旨在提高苯加氢反应的选择性和产率。首先, 论文对现有苯加氢工艺的基本原理和工艺流程进行概述, 并提出了在反应条件、催化剂选择、设备改进等方面的优化方向。在此基础上, 详细分析了不同参数对苯加氢过程的影响, 以及如何通过控制这些参数来实现最佳工艺效果。研究结果表明, 合理的工艺流程优化能够显著提高苯加氢工艺的经济性和环境友好性, 为化工生产的可持续发展提供了理论依据和实践指导。

关键词

苯加氢; 工艺优化; 反应条件; 催化剂; 流程改进

1 引言

苯加氢工艺是化工生产中重要的单元过程, 广泛应用于石油化工及精细化工领域。其主要目的是将苯转化为环己烷, 从而为下游化学产品提供基础原料。随着工业需求的不断增加, 对苯加氢工艺提出了更高的要求, 包括提高转化率、降低能耗以及减少副产物的生成。因此, 对苯加氢工艺流程的优化研究具有重要的现实意义。论文基于对苯加氢反应机理的分析, 探讨了工艺流程中的关键影响因素及其优化策略, 旨在为实际生产提供可行的技术方案和理论支持。通过优化反应条件、改进催化剂性能及合理设计设备结构, 可以

有效提升苯加氢过程的整体效率。

2 苯加氢反应条件的优化

2.1 温度对苯加氢反应的影响

温度是影响苯加氢反应的重要因素, 反应温度的选择直接影响到反应速率、催化剂活性及产物的选择性。在苯加氢反应中, 适宜的温度有助于加快苯的转化速度, 同时维持较高的环己烷选择性。过高的温度虽然能够提高反应速率, 但也会导致副反应的发生, 增加副产物的生成, 降低目标产物的纯度。因此, 合理选择和控制反应温度, 是优化苯加氢工艺的关键措施之一。通过实验研究发现, 控制反应温度在 180℃~250℃之间, 可以有效提高环己烷的产率, 并减少副产物的生成。除了以上的实验数据, 实际的工业生产中还需考虑温度的稳定性以及热量分布的均匀性, 这需要结合传热

【作者简介】张海波 (1985-), 男, 中国河北衡水人, 本科, 工程师, 从事苯加氢生产运营研究。

效率的优化进行综合分析,以确保反应过程中温度的控制在最优范围内,从而提高整体生产效率。温度的控制不仅对反应速率有显著影响,还对催化剂的稳定性和寿命产生直接作用。为了避免这种情况,必须采取合适的温度管理策略,如通过引入反应器冷却系统、优化热交换器设计等手段来实现热量的高效管理。

2.2 压力对苯加氢反应的影响

在加氢反应中,较高的压力有助于提高氢气的溶解度,从而加快反应速率。然而,过高的压力不仅会增加设备的投资成本和运行费用,还可能对催化剂的稳定性产生不利影响。通过对不同反应压力下的苯加氢过程进行研究表明,适宜的反应压力范围为2~4MPa。在此压力范围内,苯的转化率和环己烷的选择性均能达到较高水平,同时设备的安全性和经济性也得到保证。因此,优化反应压力是提高苯加氢工艺经济效益的重要手段。此外,反应压力对苯加氢过程的影响不仅体现在速率和选择性方面,还直接关系到氢气的利用效率。在实际操作中,较高的压力可以提高氢气的利用率,减少氢气的逸失,从而降低生产成本。然而,过高的压力也会对设备的设计和运行产生更高的要求,包括需要更高强度的反应器、压缩机和管道,这些都会显著增加设备投资成本。因此,在工艺优化过程中,必须在氢气利用率和设备投资之间取得平衡。为了实现这一目标,可以通过多级压缩和循环氢气的方式来提高氢气的利用效率,同时降低系统的整体压力需求,进而实现工艺的优化。

2.3 氢苯比的控制

在加氢反应中,适当增加氢气的用量有助于提高苯的转化率和环己烷的选择性,但过量的氢气会导致浪费,并增加压缩氢气的能耗。因此,合理控制氢苯比对于实现经济高效的苯加氢工艺至关重要。研究表明,氢苯比在3~5时,既能保证较高的转化率,又能减少氢气的浪费,从而实现经济与效率的平衡。氢苯比的控制对反应器内的反应动力学有着重要影响。当氢苯比过低时,氢气的浓度不足以与苯充分反应,导致反应速率降低,产物选择性也会下降。而当氢苯比过高时,尽管反应速率可以提高,但由于氢气的过量使用,导致能源消耗过大,从而影响整个工艺的经济性。因此,在实际生产中,可以通过在线气体分析仪监测氢气和苯的浓度,并结合自动化控制系统实时调整氢苯比,以确保反应过程始终处于最优状态。此外,为了减少氢气的损失,还可以采用气体回收装置,将未反应的氢气进行循环利用,以提高氢气的整体利用效率。

3 催化剂的选择与改进

3.1 催化剂活性组分的优化

催化剂是苯加氢反应中的核心要素,其活性组分的选择对反应效率具有决定性影响。传统苯加氢催化剂主要以镍为活性组分,但随着对工艺性能要求的提高,单一组分催化

剂逐渐表现出活性不足、选择性差等缺点。近年来,双金属催化剂的应用受到广泛关注,如镍-钼、镍-钨等组合,能够显著提高催化剂的加氢活性和选择性。这类催化剂在反应过程中展现出更高的稳定性和抗毒化能力,有助于提高环己烷的产率并延长催化剂的使用寿命。多金属催化剂的开发也为苯加氢工艺提供了新的选择。通过在催化剂中引入第三种金属组分,如铈、铟等,可以进一步改善催化剂的活性和选择性。这些多金属催化剂在反应过程中表现出更强的抗硫中毒能力和更高的耐热性,特别适用于苛刻条件下的加氢反应。同时,这些催化剂还能在较低的温度和压力下实现高效的加氢反应,从而降低了能耗和设备要求,提高了整体工艺的经济性和环保性。

3.2 催化剂载体的改进

载体材料对催化剂的分散性和活性具有重要影响。传统的催化剂载体多采用氧化铝,但其表面酸性较强,容易引起副反应的发生,从而影响目标产物的选择性。通过引入改性氧化铝或采用新型载体材料如硅铝、碳纳米管等,可以有效改善催化剂的分散性和稳定性。研究发现,采用改性氧化铝作为载体,不仅能够提高催化剂的机械强度,还能减少副产物的生成,从而提高苯加氢工艺的经济性和环保性。同时新型载体材料的开发也为催化剂的优化带来了更多可能性。例如,介孔材料作为载体因其较大的比表面积和可调控的孔径结构,能够显著提高活性组分的分散性和利用率。介孔硅材料、碳材料以及金属有机框架(MOFs)等均展现出了良好的载体性能。在这些新型载体的支持下,催化剂的活性和选择性显著提高,特别是在高温高压条件下,表现出优异的稳定性和抗毒化能力,从而进一步推动了苯加氢工艺的优化发展。

3.3 催化剂制备方法的优化

催化剂的制备方法直接影响其活性和使用性能。在苯加氢催化剂的制备中,浸渍法是最常用的方法之一。然而,传统浸渍法制备的催化剂在活性组分的分布上往往不够均匀,导致其催化效率较低。通过改进浸渍工艺,如采用超声波辅助浸渍或沉积-沉淀法,可以有效提高活性组分的均匀性和分散性,从而提高催化剂的整体性能。此外,热处理过程中的温度控制和气氛调节也是影响催化剂活性的关键因素。另一种催化剂制备方法是溶胶-凝胶法,该方法能够在较低温度下实现催化剂的均匀制备,有助于提高活性组分的分散性和催化性能。溶胶-凝胶法制备的催化剂通常具有较高的比表面积和良好的孔结构,有助于提高反应物与催化剂的接触面积,从而提升反应速率。同时,采用溶胶-凝胶法还可以通过调控溶液的pH值和凝胶时间,精确控制催化剂的物理和化学性质,以满足不同工艺条件下的需求。

4 工艺设备的优化与改进

4.1 反应器设计的优化

反应器是苯加氢工艺中的核心设备,其设计对反应效

率和产品质量有直接影响。传统固定床反应器虽然结构简单、操作方便,但在放大生产时容易出现传质和传热不均的问题,从而限制了反应的效率和选择性。近年来,流化床反应器因其良好的传质传热性能被逐渐应用于苯加氢工艺中。通过优化反应器内部结构设计,如增加搅拌装置或采用多段式反应器,可以有效提高反应物的接触效率,进而提高苯的转化率和环己烷的选择性。

环形反应器和管式反应器的应用也为苯加氢工艺的优化提供了新的方向。环形反应器具有良好的流体力学特性,可以减少反应过程中流体的滞留和死区,从而提高反应效率。此外,反应器内催化剂床层的设计和装填方式也会对反应过程产生重要影响,通过合理设计床层结构,可以进一步优化反应器的性能。

4.2 传质与传热效率的提升

苯加氢反应属于气-液固三相反应,传质和传热效率对反应过程的影响至关重要。在实际生产中,传质和传热效率的不足往往是限制反应速率和选择性的主要因素之一。通过改进反应器的传质装置,如采用高效填料或增加内循环装置,可以有效提高反应物之间的接触效率。此外,通过优化换热系统,确保反应过程中温度的均匀分布,可以进一步提高反应的稳定性和产物的选择性,图1为清华大学气固反应领域的一种效率提升结构部署。

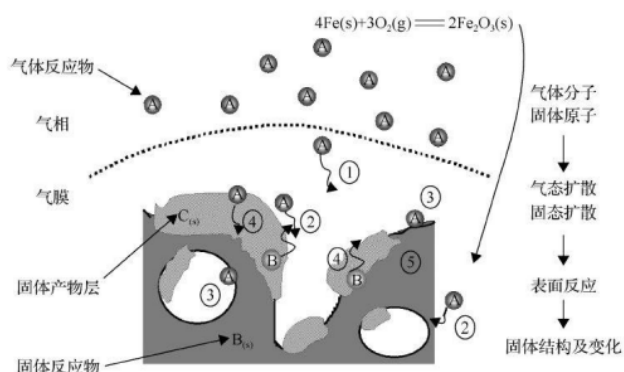


图1 清华大学气固反应领域的系统构建与原理

在传热方面,可以通过改进换热器的设计来提高效率,例如采用螺旋板式换热器或多管式换热器,以增加换热面积

和提高换热系数。同时,利用新型的纳米流体作为传热介质,也被证明可以显著提高换热效率。纳米流体由于其具有较高的导热系数和良好的流动特性,在换热过程中能够显著增强热量的传递,从而提高苯加氢反应的整体效率。

4.3 自动化控制系统的应用

随着现代工业自动化水平的提高,苯加氢工艺的自动化控制成为提升生产效率的重要手段之一。通过引入先进的过程控制系统,可以实现对反应温度、压力、氢苯比等关键参数的精确控制,从而保证反应的稳定进行。研究表明,应用自动化控制系统可以显著降低能耗,提高产物的选择性和收率,同时减少人为操作带来的不确定性。

自动化控制技术的应用不仅提高了工艺的稳定性,还降低了生产过程中人为因素引起的波动。通过应用先进的传感器和控制算法,可以实时监测反应器内的温度、压力、氢苯比等参数,并根据反馈信息自动调整操作条件,以确保反应始终处于最佳状态。近年来,人工智能和机器学习技术的应用也逐渐渗透到化工过程控制中,通过对历史数据的分析和建模,可以预测工艺参数的变化趋势,从而实现更为精确的过程控制。

5 结语

苯加氢工艺流程的优化对于提高化工生产的经济性和环保性具有重要意义。通过对反应条件、催化剂以及工艺设备的优化,可以显著提升苯的转化率和环己烷的选择性,同时降低能耗和副产物的生成。未来的研究应继续关注催化剂的新型材料开发以及更为高效的反应器设计,以实现苯加氢工艺的进一步优化和可持续发展。同时,通过引入绿色化学理念,减少对环境的影响,推动苯加氢工艺向更加环保和可持续的方向发展。

参考文献

- [1] 蔡文浩,胡凯鸣.苯加氢工艺中催化剂性能研究[J].化工进展,2023,42(5):102-109.
- [2] 蒋宏杰,杨云帆.工艺参数对苯加氢反应影响的研究[J].石油化工,2024,51(3):67-75.
- [3] 陆志强,魏子涵.反应器设计对苯加氢过程的影响[J].化工设备与设计,2024,37(2):45-52.

Application Prospects and Challenges of Methanol Synthesis Process in the Field of New Energy

Hui Zheng

CHN Energy Mengxi Coal Chemical Co., Ltd., Ordos, Inner Mongolia, 016062, China

Abstract

Methanol synthesis process has a broad application prospect in the field of new energy, but it also faces many challenges. As an important energy carrier and chemical raw material, the potential of methanol is gradually recognized in the field of new energy application. Through an overview of the methanol synthesis process, this paper deeply analyzes its technical application in the field of new energy and its practical difficulties, and aims to explore the future development direction and possible solutions of the process. This paper makes a systematic analysis from the aspects of technical feasibility, economic benefit, environmental friendliness, and combined with the current research progress and development trend, and puts forward the countermeasures to meet the challenges, so as to provide a theoretical basis for the efficient utilization of methanol in the field of new energy.

Keywords

methanol synthesis process; new energy; application prospects; technical challenges; development direction

甲醇合成工艺在新能源领域的应用前景与挑战

郑晖

国能蒙西煤化工股份有限公司, 中国·内蒙古 鄂尔多斯 016062

摘要

甲醇合成工艺在新能源领域中的应用前景广阔,但同时面临着诸多挑战。甲醇作为一种重要的能源载体和化工原料,其生产工艺在新能源应用领域的潜力逐渐被认可。论文通过对甲醇合成工艺的概述,深入分析其在新能源领域中的技术应用情况及其存在的现实困难,旨在探讨该工艺未来的发展方向及可能的解决方案。文章从技术可行性、经济效益、环境友好性等方面进行了系统分析,并结合当前的研究进展与发展趋势,提出应对挑战的对策,为实现甲醇在新能源领域的高效利用提供理论依据。

关键词

甲醇合成工艺; 新能源; 应用前景; 技术挑战; 发展方向

1 引言

甲醇合成工艺近年来在新能源领域受到了广泛关注。甲醇不仅可以作为清洁燃料,还可以通过再合成与转换来替代传统的化石燃料,是新能源体系中非常重要的一部分。随着全球能源结构向低碳转型,对清洁能源的需求不断增长,甲醇的地位日益突出。通过改进甲醇合成工艺,提升其在新能源应用中的效能,不仅有助于实现减排目标,还可以推动能源多样化。因此,对甲醇合成工艺在新能源领域中的应用前景和挑战进行系统探讨,显得尤为重要。

2 甲醇合成工艺的基本原理与新能源利用

2.1 甲醇合成的基本原理

甲醇合成工艺主要以一氧化碳和氢气为原料,在一定的温度和压力条件下,通过催化反应生成甲醇。工业上常用的甲醇合成工艺包括低压法和高压法两种,其中低压法因能效高、投资低而成为主流。该过程的核心是催化剂的选择与反应条件的优化。甲醇合成的反应条件包括温度(一般在 200°C ~ 300°C 之间)、压力(通常在 $5\sim 10\text{MPa}$)以及氢气与一氧化碳的配比。对于催化剂,铜基催化剂具有高活性和高选择性,是目前工业生产中应用最广泛的催化剂。该工艺的主要特点是反应效率高且副产物较少,具有显著的经济效益和环境效益。

2.2 甲醇合成与新能源耦合的可能性

甲醇合成工艺在新能源领域的应用,主要表现在与可再生能源的耦合使用上。通过利用风能、太阳能等可再生能源电解水制备氢气,再与工业废气中的一氧化碳反应生成甲

【作者简介】郑晖(1982-),男,中国甘肃兰州人,本科,助理工程师,从事甲醇合成工艺的优化和应用研究。

醇,实现碳的循环利用。这样的工艺路线不仅有助于实现碳中和目标,还能为可再生能源的消纳提供新的途径。此外,甲醇本身可以作为氢能的储存载体,在氢能利用过程中起到重要的桥梁作用。随着新能源技术的发展,甲醇作为能量中介,其储能和能量转换功能愈加受到重视,为未来能源系统的构建提供了新的思路。

2.3 甲醇合成的环保效应

甲醇作为清洁燃料,在燃烧过程中排放的污染物相对较少,主要为二氧化碳和水。相比于传统的化石燃料,甲醇的燃烧效率高,且污染排放低,具有良好的环境友好性。通过甲醇合成工艺实现碳资源的循环利用,可以有效降低二氧化碳的排放强度,对缓解温室效应具有重要意义。此外,甲醇合成过程中的废气、废水和固体废物的处理技术也逐步成熟,为整个工艺提供了良好的环保保障。

3 甲醇合成在新能源领域的应用优势

3.1 经济可行性分析

甲醇合成工艺的经济性主要体现在其生产成本相对较低、工艺设备投资少以及较为成熟的产业链配套设施。与其他新能源载体如氢气相比,甲醇的存储和运输成本显著降低,尤其在需要大规模能量储备的场景中,甲醇的经济优势尤为明显。以风电制氢再合成甲醇为例,其单位能量的生产成本大约为 1.5 元/千瓦时,而氢气的储运成本可高达 3 元/千瓦时,甲醇的成本优势可见一斑。

3.2 甲醇合成的工业配套优势

甲醇合成作为成熟的工业化工艺,其配套设施已十分完善。现有大型甲醇合成装置年产量通常在 50 万吨以上,具备大规模、低成本的生产能力。与新能源结合的甲醇合成工艺,可以依托原有的工业体系进行扩展与升级,从而减少基础设施建设投入,降低整体投资风险。工业化的配套优势不仅体现在基础设施方面,还体现在成熟的管理模式、专业的技术人员以及丰富的生产经验等方面,为新能源领域的甲醇应用提供了坚实的保障。

3.3 甲醇作为燃料的优势

甲醇燃料的应用具有很高的现实意义。甲醇可作为车用燃料,尤其在甲醇汽车方面,已经具备一定的市场应用基础。甲醇燃料的热值约为 20MJ/kg,虽然相较于汽油稍低,但其燃烧效率高且排放较少,特别适合在对环保要求较高的地区推广使用。甲醇燃料的推广应用,将有助于实现交通运输领域的低碳化,为构建绿色交通体系提供有力支持。

4 甲醇合成工艺面临的技术挑战

4.1 催化剂的活性与稳定性问题

目前甲醇合成工艺面临的一个主要技术挑战是催化剂的活性和稳定性问题。铜基催化剂虽然具有较高的活性,但在长期的高温高压条件下容易失活,其失活速率与反应温度、压力以及原料气中杂质含量等因素密切相关。研究数据

显示,在温度超过 260℃时,铜基催化剂的活性每升高 10℃将下降约 5%。如何有效提高催化剂的耐久性、降低其失活速率,是当前甲醇合成工艺技术研究的重点之一。为此,许多研究者尝试通过引入新的催化材料或对现有催化剂进行改性来提升其稳定性。例如,通过在铜基催化剂中添加少量的氧化锌或铝,可以提高催化剂的抗失活能力,并延长其使用寿命。

4.2 高效原料气体的制备与纯化

甲醇合成对原料气体的纯度要求较高,尤其是一氧化碳和氢气中的杂质如硫化物、氯化物等会严重影响催化剂的活性。目前,原料气体的制备与纯化过程主要依靠昂贵的吸附和洗涤技术,其成本占甲醇生产成本的 30% 以上。提高原料气的制备效率、降低杂质含量,是实现甲醇合成工艺经济性的重要方面。通过改进气体分离与纯化工艺,有望显著降低生产成本,并提高整体工艺的稳定性。

4.3 工艺过程的能耗优化

甲醇合成工艺的能耗较高,主要集中在气体压缩和反应系统的温控环节。根据统计数据,甲醇合成过程的能耗约为 2.4GJ/吨甲醇,占生产成本的 15%。如何优化工艺过程中的能量利用效率,降低单位产量的能耗,是实现甲醇经济性的重要环节。通过对反应器设计的优化,采用更加高效的换热设备和能量回收系统,有望进一步降低工艺的整体能耗,提高能源利用率。

5 甲醇合成在未来新能源体系中的作用

5.1 甲醇作为储能载体的作用

甲醇不仅是一种重要的化工原料,也是一种理想的储能介质。相比氢气和电池储能,甲醇具有更高的能量密度和更为便利的存储方式。研究表明,每立方米甲醇可储存约 17.6MJ 的能量,其能量密度是氢气的 6 倍以上。甲醇作为储能载体,可以有效缓解新能源发电的不稳定性问题,实现电力与化学能之间的高效转换,为构建稳定可靠的新能源体系提供重要支持。特别是在风电和光伏发电等间歇性能源的应用中,甲醇可以作为一种有效的储能解决方案,将多余的电能转化为化学能存储,在需要时再通过燃烧或重整过程释放能量,从而平衡电网的负荷。

5.2 甲醇在交通运输领域的应用前景

交通运输是碳排放的重要来源之一,甲醇作为清洁燃料,在交通领域具备广泛的应用前景。甲醇燃料汽车的推广,有助于降低传统燃油车的碳排放。数据显示,一辆甲醇汽车的单位里程二氧化碳排放量比汽油车低约 25%。此外,甲醇在船舶燃料中的应用也逐步推进,其低硫、低氮的排放特性符合国际海事组织(IMO)对于船舶排放的严格标准,为航运业的绿色转型提供了新的解决方案。

5.3 甲醇合成工艺的技术创新方向

为进一步提高甲醇合成工艺的效率,未来的技术创新

主要集中在催化剂的研发和工艺流程的智能化控制方面。新型催化剂的开发,如基于贵金属的多元催化剂,有望提高反应活性和选择性,减少副产物的生成。同时,智能化控制技术的应用,将使得甲醇合成工艺在温度、压力等工艺参数的调节上更加精确,实现生产过程的最优控制,进一步提升整体工艺的经济性和环境友好性。近年来,随着工业 4.0 和智能制造的推进,甲醇合成工艺逐渐引入先进的过程控制系统,通过对生产数据的实时监测与分析,实现工艺参数的自动化调整,从而提高生产效率,降低能源消耗和生产成本,见图 1。

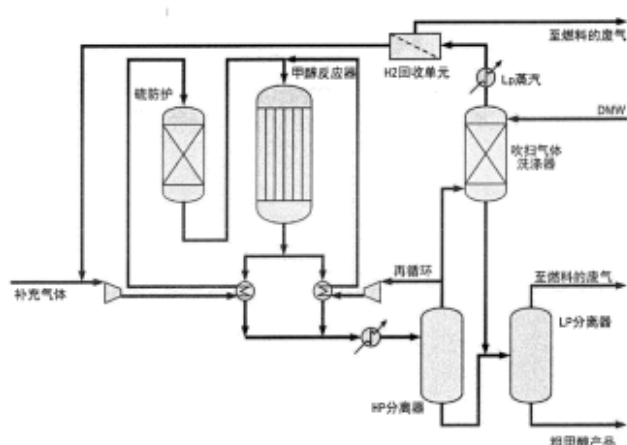


图 1 一种用于甲醇合成的高效生产新方法流程

5.4 新能源政策与甲醇合成的联动

新能源政策对甲醇合成工艺的推动具有重要影响。政府政策的支持与补贴,可以显著降低甲醇合成的成本,使其在市场中更具竞争力。根据统计,2023 年全球范围内的新能源补贴总额达到 2400 亿美元,其中一部分用于支持甲醇生产的技术创新和产业升级。此外,一些国家还制定了甲醇燃料的推广计划,例如中国、印度等国通过出台一系列法规和政策,鼓励甲醇作为车用和船用燃料的应用,从而加速其在市场中的普及。政策的支持为甲醇合成工艺的发展提供了强有力的保障,也促进了甲醇在新能源领域的广泛应用。

5.5 甲醇合成的全球市场与产业链发展

全球甲醇市场的需求正呈现快速增长的趋势。据统计,2023 年全球甲醇需求量达到 1.5 亿吨,同比增长 4.8%。这一增长主要受到新能源领域的推动,尤其是在交通运输和工业燃料方面的应用。为了满足不断增长的市场需求,甲醇产

业链正在向更加一体化和规模化的方向发展。大型甲醇生产企业正通过上下游产业的整合,提高资源利用率和市场竞争力,增强甲醇在新能源领域的市场地位。例如,全球领先的甲醇生产企业正在投资建设甲醇燃料站和甲醇重整制氢装置,以进一步拓展甲醇的应用场景,增强其市场竞争力和影响力。

5.6 甲醇在分布式能源系统中的应用

分布式能源系统是未来能源体系的重要组成部分,甲醇因其灵活的能源特性,可以在分布式能源系统中发挥关键作用。通过小型甲醇重整制氢装置,甲醇可以为分布式发电提供氢源,具有响应迅速、能源密度高的优势。特别是在偏远地区和离网区域,甲醇的使用可以有效解决能源供应问题,为这些地区提供可靠的电力来源。数据显示,2024 年全球已有超过 5000 个分布式能源项目采用了甲醇作为储能或发电燃料,体现了甲醇在这一领域的广泛应用前景。未来,随着分布式能源系统的进一步普及,甲醇有望成为这些系统中不可或缺的重要组成部分,为全球能源体系的低碳化和多样化提供重要支撑。

6 结语

甲醇合成工艺在新能源领域的应用具有重要的战略意义,既能实现碳资源的高效利用,又为构建低碳能源体系提供了可能。然而,当前工艺中存在的催化剂稳定性、原料纯化以及能耗等方面的问题,仍需通过技术创新予以解决。随着新能源技术的不断发展和碳中和目标的推进,甲醇合成工艺有望在未来新能源体系中扮演更加重要的角色,为实现全球能源结构的绿色转型作出积极贡献。通过政策的推动、技术的不断突破以及产业链的协同发展,甲醇将在新能源应用中展现更大的潜力,为绿色可持续的未来提供有力支持。

参考文献

- [1] 钟凯宇,袁志强.甲醇燃料在交通运输领域的应用研究[J].化工能源,2024,47(3):112-118.
- [2] 廖志鹏,陈德勇.甲醇合成催化剂的改进及应用[J].工业催化,2024,52(1):34-39.
- [3] 郑文浩,高玉龙.新能源耦合甲醇合成工艺的探索[J].能源技术,2023,45(5):98-104.
- [4] 韩志伟,谢瑞华.甲醇合成工艺中的节能技术分析[J].现代化工,2023,49(6):67-72.
- [5] 苏彦博,龙浩翔.甲醇合成在碳中和中的应用前景[J].清洁能源,2024,26(2):45-51.

Mechanism Analysis of the Regulation of the Type of Injected Water Ion

Bin Yang

CNOOC (China) Co., Ltd. Tianjin Branch, Tianjin, 300480, China

Abstract

By adjusting the ion type and intensity of the injected water, the oil recovery rate can be improved. This paper developed an oil-water-solid three-phase interface behavior research method based on contact angle, emulsification behavior and oil-water interface strength. The experiment found that after the ionic strength was less than 82mM/kg, the hydrophilicity increased significantly. This rule was confirmed by the change of Zeta potential on the rock powder surface, the oil-water interface tension, emulsification behavior and contact Angle, and believed that the ionic strength mainly affects the wettability. Indoor low-field nuclear magnetic online core displacement experiment confirmed that the salinity of injected water increased by 7.9% from 28000ppm to 4000ppm. It is concluded that the type and strength of injected water ions.

Keywords

ion type and strength; water injection; wettability; oil recovery

调节注入水离子类型提高采收率技术机理分析

杨彬

中海石油（中国）有限公司天津分公司，中国·天津 300480

摘 要

通过调节注入水的离子类型和强度，可以达到提高采收率的目的。论文建立了以接触角、乳化行为和油水界面强度为基础的油-水-固三相界面行为研究方法。实验发现：在离子强度小于82mM/kg后，亲水性增加幅度明显，这一规律经岩粉表面Zeta电位变化情况、油水界面张力，乳化行为、接触角等实验证实，认为离子强度主要影响润湿性。室内低场核磁在线岩心驱替实验证实，注入水矿化度由28000ppm降为4000ppm后提高采出率增加7.9%。论文认为通过调整注入水离子类型和强度将是一种很有前景的采油方法。

关键词

离子类型和强度；注入水；润湿性；采收率

1 引言

近年来，其他国家通过岩心实验、井间示踪剂测试、矿场应用等，发现降低注入水的矿化度并优化其离子组成，能够有效降低残余油饱和度，延缓见水时间，从而提高采收率^[1,2]。由此，其他国家提出了智能水驱（Smart Water Flooding）的概念，即通过调整注入水的离子组成和矿化度，改变流体流动行为以及水、原油、岩石相互作用，提高原油采收率^[3-5]。据报道，低矿化度水驱（LSWF）可以提高采收率 5%~25%（砂岩和碳酸盐岩）。低矿化水驱 LSWF 作为一种低成本、高效率的“绿色”EOR 技术受到广泛关注 BP 公司认为低矿化度水驱将成为未来提高采收率的主导技术。LSWF 作为一种“低成本、无伤害”的提高采收率技术，已在美国、伊朗、

英国、挪威等地开展了先导性矿场试验，并在逐渐地规模化推广。但是由于 LSWF 过程中复杂的离子作用和界面行为，导致其机理认识存在很大争议，从而影响到油藏类型筛选和工艺参数优化。鉴于水相的离子组成直接决定注入水的化学性质，为了揭示低矿化度水驱的机理，优化低矿化度水相的离子组成，本项目拟对离子类型对低矿化度效应的影响规律进行基础研究：建立油、水、固三相界面行为研究方法，通过研究不同离子浓度和离子类型对界面行为、渗流特征、进一步认识离子类型对水驱提高采收率的作用机理，为低矿化度水驱或离子匹配注水设计提供理论支持。

2 实验分析

不同离子强度和类型盐水的配置地层水中无机盐的主要类型有 NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂ 和 CaCl₂，为明确低矿度水驱时究竟是总矿化度变化影响大，还是其中某一种离子浓度变化影响大，因此在研究过程中拟分别考察：①混合盐水

【作者简介】杨彬（1986-），男，中国河北沧州人，本科，高级工程师，从事油气田开发开采研究。

中无机盐浓度整体等比例下降以考察离子强度降低的影响；②单独无机盐（NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂和CaCl₂）浓度降低时的影响。其中原始混合盐水中NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂和CaCl₂，的浓度分别为588mM、1.26mM、18.9mM、57.7mM。

3 结果与讨论

3.1 离子强度和类型对润湿性的影响

岩石表面润湿性的改变是影响LSWF驱替性能的重要因素，离子类型和强度对岩粉和油滴表面zeta电位的影响决定了它们对岩石表面润湿性的影响。离子类型和强度对岩粉表面zeta电位的影响见图1(a)。由图1(a)可知，随着不同盐水离子强度的下降，岩粉表面的Zeta电位呈现减小趋势。盐水离子强度减小，对岩粉表面双电层的压缩能力下降，阳离子从Stern层脱附至扩散层，岩粉表面Zeta电位负值增加。对于二价阳离子，离子强度在小于82mM/kg后，Zeta由正值变为负值；对于混合盐水和一价阳离子，离子强度在小于82mM/kg后，Zeta电位变化更加明显。离子类型和强度对岩粉表面油滴电位的影响见图1(b)。离子强度下降后，对油滴表面由界面活性物质所形成的双电层压缩能力下降，油滴zeta电位绝对值增大。总而言之，由图1的结果可知盐水离子强度下降，岩石表面和原油表面的负电性会增强，从而导致两者排斥力会增强。这一结果最终会导致

岩石表面的亲油性下降，亲水性增强。

3.2 离子强度和类型对油水界面张力及乳化行为的影响

盐水对油水界面张力及其乳化行为也会影响LSWF的效果。图2显示了离子强度和类型对油水界面张力的影响。由图可知，随着离子强度的下降，界面张力呈现增大的趋势（CaCl₂盐水除外）。盐水离子强度降低后，界面处原油离子型界面活性物质间排斥力增强，吸附量会下降，从而导致界面张力增大，这表明LSWF并不会因为降低界面张力而提高采收率。

虽然盐水离子强度降低并不会降低界面张力，但是图3的结果显示其乳化能力会随之增强。乳化实验后水样吸光度越大表明水样乳化能力越强。由图3可知，不同类型盐水离子强度下降后，水样吸光度增强，即乳化能力都会增强，特别是在小于82mM/kg后，乳化能力增强明显。水样乳化能力增强的原因可能由两方面原因导致：①乳化后油水界面膜强度增大，即扩张模量增大；②乳化后油滴zeta电位增强。图4的结果表明盐水离子强度下降后油水界面扩张模量增幅并不明显，这说明盐水乳化能力增强更多是由于乳化后油滴zeta电位增强所导致，这也解释了为什么会在离子强度小于82mM/kg后出现明显的乳化能力增强。

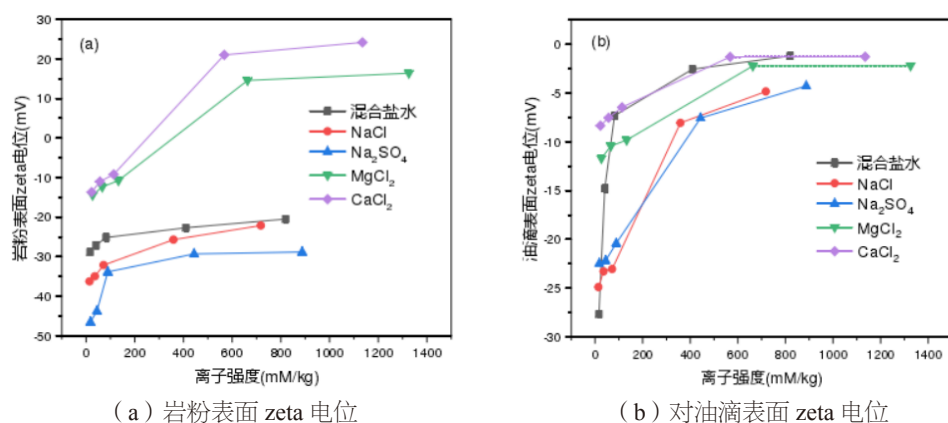


图1 离子强度和类型对表面的影响

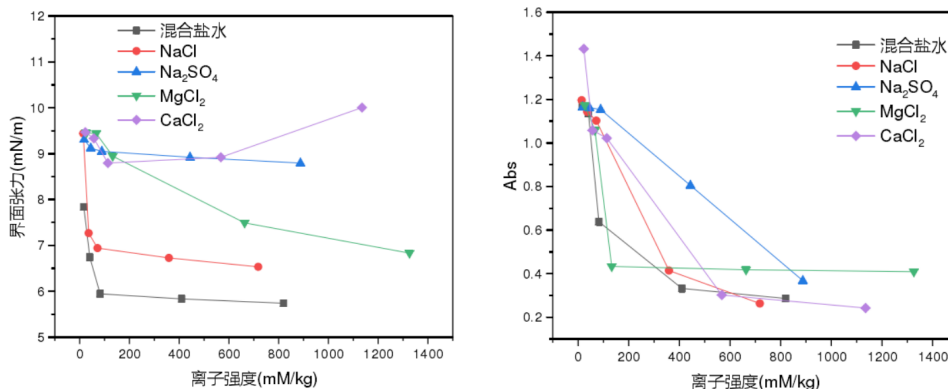


图2 离子强度和类型对油水界面张力的影响

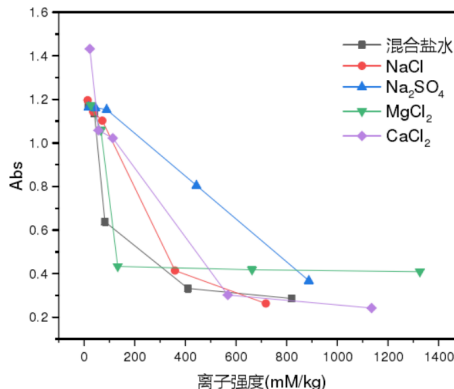


图3 离子强度和类型对水样乳化能力的影响

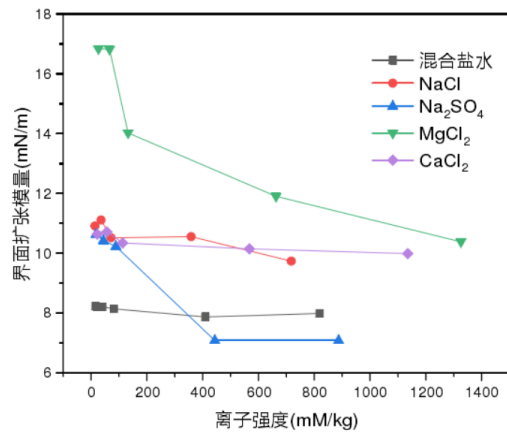


图4 离子强度和类型对油水界面扩张模量的影响

4 结论

①离子强度下降，岩石表面和原油表面的负电性都会增强，导致岩石表面亲水性增强，特别是离子强度小于82mM/kg后岩石表面亲水性明显增强，与离子类型无关。

②离子强度下降，油水界面张力有稍微增大，但盐水乳化原油能力明显增强，同样在离子强度小于82mM/kg后乳化能力增强，与离子类型无关。

③盐水矿化度下降，其提高采收率幅度增大，特别是在矿化度小于4200ppm（即离子强度82mM/kg）时，增幅明显，其提高采收率的原因为改善了岩石表面的亲水性和提高了驱替液的乳化能力。

参考文献

- [1] Yu M, Zeinijahromi A, Bedrikovetsky P, et al. Effects of fines migration on oil displacement by low-salinity water[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 175: 665-680.
- [2] Bartels W B, Mahani H, Berg S, et al. Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective[J]. Fuel, 236: 338-353.
- [3] 倪晓晓.离子种类及浓度对塔中4砂岩油藏润湿性影响研究[M].北京:中国石油大学,2016.
- [4] 陈航.江苏油田低矿化度水驱提高采收率可行性评价[M].荆州:长江大学,2016.
- [5] 孔若水.低矿化度水驱油机理研究[M].北京:中国地质大学,2016.

Overview and Application Analysis of Energy Saving and Consumption Reduction Technology of Methanol Gas Production

Huixiao Huang

CHN Energy Mengxi Coal Chemical Co., Ltd., Ordos, Inner Mongolia, 016062, China

Abstract

In the industrial production process of methanol from gas, gas purification process, as a key link, is of great significance to achieve the goal of energy saving and consumption reduction, reasonable optimization of the purification process can greatly improve the production efficiency and resource utilization rate. This paper systematically studies and analyzes the gas purification process of gas methanol production from process optimization, equipment technology, energy consumption and other aspects, and discusses how to realize energy saving and consumption reduction in the production process, reduce costs and improve economic benefits. Through in-depth analysis of the applicability of various purification methods, research on improvement measures and their practical application effect, this paper provides theoretical guidance and technical reference for gas production enterprises, in order to promote the further development of energy saving technology in the industry.

Keywords

coal gas production; methanol; gas purification process; energy saving and consumption reduction; technical analysis

煤气生产甲醇气体净化工艺节能降耗技术综述及应用分析

黄会霄

国能蒙西煤化工股份有限公司, 中国·内蒙古 鄂尔多斯 016062

摘要

在煤气制甲醇的工业生产流程中, 气体净化工艺作为关键环节, 对实现节能降耗目标具有重要意义, 合理优化净化流程能够大幅提高生产效率和资源利用率。论文从工艺优化、设备技术、能源消耗等多个方面对煤气生产甲醇的气体净化工艺进行系统研究和分析, 探讨如何在生产过程中实现节能降耗, 降低成本和提高经济效益。通过深入分析各种净化方法的适用性, 研究改进措施及其实际应用效果, 论文为煤气生产企业提供了理论指导与技术参考, 以期推动行业节能技术的进一步发展。

关键词

煤气生产; 甲醇; 气体净化工艺; 节能降耗; 技术分析

1 引言

煤气生产甲醇过程中, 气体净化工艺是保证产品质量和生产安全的重要环节, 同时也是影响能源消耗和经济效益的关键因素。在当前能源紧缺与环保要求日益提高的背景下, 优化气体净化工艺以实现节能降耗已成为煤化工行业的关注重点。论文系统分析了煤气生产甲醇的气体净化工艺, 通过研究各类工艺流程、设备选型以及节能降耗技术, 提出优化建议和应用分析, 为相关企业在实际生产中有效控制能耗、提高资源利用率提供技术支持。

2 气体净化工艺的现状与挑战

2.1 工艺流程现状分析

煤气生产甲醇的气体净化工艺涉及多种复杂的物理与化学过程, 主要目的是去除煤气中的硫化物、二氧化碳及其他杂质。当前, 甲醇生产中常用的气体净化技术包括吸收法、吸附法以及膜分离法等。这些方法各有优缺点, 吸收法具有较高的净化效率, 但能源消耗较大; 吸附法在设备投资上较低, 但对原料气的适应性有限; 膜分离法则因其高效和环保的特点在近些年获得广泛关注, 但其成本相对较高。对现有工艺流程的现状进行分析, 可以发现工艺的优化方向主要集中在如何降低能耗和提高净化效率上。近年来, 随着环保压力的增加和能源价格的上涨, 煤化工企业越来越重视气体净化工艺的优化, 尤其是在降低能耗和提高净化效率方面进行了大量的研究和改进。

【作者简介】黄会霄(1987-), 女, 中国河北石家庄人, 本科, 助理工程师, 从事甲醇气体净化工艺的发展和节能降耗技术的应用研究。

2.2 气体净化工艺中的问题与挑战

在气体净化过程中,面临的主要问题包括高能耗、高设备磨损以及杂质处理的不彻底等。具体而言,由于吸收法通常需要大量的溶剂,再生过程中存在较高的热耗,导致总体能源使用效率偏低。不同杂质成分的去除难度各不相同,传统工艺在应对复杂气体成分时显得力不从心,导致净化效果不理想,无法完全满足后续甲醇合成的质量要求。煤气中的硫化物、氯化物等杂质对净化工艺有很高的要求,特别是在处理过程中,由于多级净化设备的串联,容易造成局部设备的负荷过大,导致净化效率低下。

2.3 节能降耗的迫切性与工艺改进方向

为实现节能降耗,煤气生产企业迫切需要对现有气体净化工艺进行优化。节能降耗不仅关系到企业的生产成本,还直接影响到环保达标及行业竞争力的提升。改进方向主要包括:提高工艺的自动化水平,以减少人工误操作带来的损耗;优化设备选型,降低设备运行中的能耗;引入新型溶剂或吸附材料,减少能量需求。针对不同工艺的能耗特点,提出有针对性的改进措施,能够显著降低净化过程中的能源消耗,达到降本增效的目的。例如,采用余热回收技术可以减少热能的消耗,降低能源成本。同时,开发更加高效的吸收剂和吸附剂,能够在不增加设备复杂性的前提下提高净化效率,从而实现节能降耗的目标。

3 甲醇生产过程中气体净化技术的节能措施

3.1 溶剂优化与能耗控制

在气体净化过程中,溶剂的选择和使用直接影响到系统的能耗。常用的溶剂包括胺类溶剂和醇类溶剂,而不同溶剂的吸附能力和再生所需的能量各不相同。通过对现有溶剂进行优化配置,可以显著降低吸收过程的能耗。例如,新型吸收溶剂具有较高的选择性和吸收速率,且再生过程所需能量较传统溶剂降低约20%。此外,采用多种溶剂复配技术,可以在提高杂质去除率的同时减少溶剂的使用量,降低系统的整体能耗。在实际应用中,新型吸收溶剂的使用在多个煤气生产甲醇的企业中取得了显著成效。

3.2 工艺流程的节能优化

通过优化气体净化的工艺流程,可以有效降低系统的能源消耗。针对传统的净化工艺,采用分级净化的方式将气体中的不同杂质逐步去除,可以避免溶剂的过度消耗。分级净化的优势在于根据杂质的种类和浓度,选择合适的处理方法,从而降低能耗。进一步地,通过引入余热回收系统,将净化过程中产生的热量加以利用,可以显著减少外部热源的需求,进而降低能耗。据统计,优化后的工艺流程能使整体能耗降低约15%~25%。此外,还可以通过流程的集成与优化,将多个净化工段结合,减少溶剂的循环使用次数,从而实现节能降耗的目标。例如,通过工艺流程的集成优化,某企业实现了能耗降低约12%的显著效果。

3.3 自动化与控制技术

在节能中的应用自动化控制技术在气体净化工艺的节能降耗中发挥着重要作用。通过对关键工艺参数的实时监控和调节,可以有效减少系统的能量浪费。例如,通过智能控制系统对吸收塔的溶剂流量和吸收温度进行动态调节,可以在满足净化要求的前提下,降低溶剂的消耗量和再生能耗。现代自动化系统可以通过精确控制各环节的工艺条件,使整体能耗降低约10%~18%。此外,自动化控制技术还可以减少人工干预,降低误操作风险,提高整个系统的运行效率。例如,通过引入先进的DCS(分布式控制系统),可以实现对气体净化工艺的精确控制,进一步降低能耗,保证系统的稳定运行。

4 气体净化设备的优化及其节能效果分析

4.1 设备选型的节能优化

气体净化设备的选择对节能效果有着重要影响。传统吸收塔由于塔内气液接触效率较低,导致能耗较大。通过采用新型高效填料塔和板式塔,可以提高气液接触面积和传质效率,从而降低溶剂的使用量。实验数据显示,新型填料塔的吸收效率比传统塔提高约30%,能耗降低约12%。此外,针对特定的杂质成分,选择适合的吸附剂或膜材料也有助于提高净化效率和降低能耗。在设备选型方面,近年来一些新型设备如高效静电除尘器和超滤膜等逐渐在甲醇生产中得到了应用,这些设备在降低能耗和提高净化效率方面显示出良好的效果。例如,高效静电除尘器能够减少气体中的细微颗粒,提高后续净化设备的效率,进而实现节能目的。

4.2 设备运行维护中的节能措施

在设备的运行和维护中,合理的管理措施对于实现节能降耗同样至关重要。通过对设备的定期维护,可以防止结垢、腐蚀等问题的发生,保证设备长期高效运行。定期更换磨损的部件和清洗关键设备,可以使设备在较低的能耗下维持最佳的工作状态。数据显示,定期维护措施可使设备的能耗降低约8%~10%。此外,设备维护中的自动清洗和在线监测技术也有助于降低能耗。通过在线监测系统可以实时掌握设备的运行状态,及时进行维护和调整,避免因设备故障导致的能耗增加。例如,通过应用在线监测技术,某企业设备的能耗降低了约6%。

4.3 余热回收设备的应用

在气体净化工艺中,余热回收技术的应用是实现节能的重要途径之一。通过安装余热回收装置,将净化过程中产生的废热加以回收利用,可以有效降低系统的外部能量需求。例如,在吸收塔的再生过程中,利用余热回收装置将废热用于溶剂的预加热,可以减少锅炉的供热量,进而降低总体能耗。余热回收的有效利用可以使能耗降低约20%~25%。此外,余热回收装置的应用不仅可以降低能源消耗,还可以减少废热的排放,改善工厂的环境条件。图1

为一种深度脱除低温甲醇洗系统净化气硫化物的装置及工艺的发明专利。

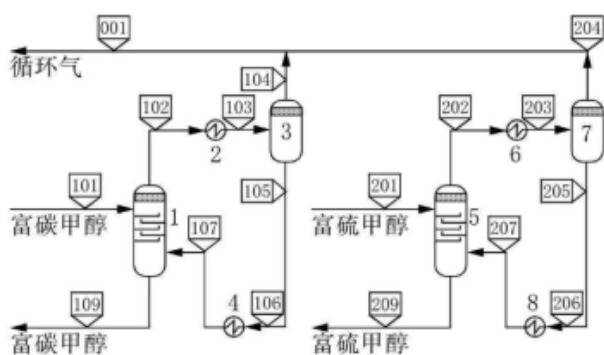


图1 一种深度脱除低温甲醇洗系统净化气硫化物的装置及工艺

5 节能降耗技术在甲醇气体净化中的应用实例分析

5.1 节能技术的应用

成效节能降耗技术在甲醇生产气体净化中的应用成效显著。通过对某甲醇生产企业的节能技术应用效果进行分析,发现通过优化溶剂、改进设备选型以及引入自动化控制系统,整体能耗下降幅度达到约22%。在溶剂方面,采用新型高效吸收剂使吸收过程的能耗减少约18%;而通过改进设备,如采用高效填料塔和余热回收装置,设备运行的能耗降低约15%。此外,通过引入先进的自动化控制技术,使工艺操作更加精确,从而减少了不必要的能源消耗。例如,通过智能控制系统的优化应用,某企业实现了能耗降低约12%的成效。

5.2 节能技术对经济效益的影响

节能降耗技术的应用不仅降低了生产过程中的能源消耗,还显著提高了经济效益。通过对相关数据的分析,某企业在引入节能技术后,每年可节省能源费用约120万元人民币。同时,减少能耗也意味着减少了碳排放量,有助于企业在碳交易市场中获得更多的收益。数据显示,引入节能降耗技术后的经济效益提升约18%~25%。此外,节能技术的应用还减少了废气排放,提升了企业的环保形象,为企业在市

场竞争中赢得了更多的优势。例如,通过优化气体净化工艺流程,某企业实现了经济效益的显著提升,年收益增加约150万元。

5.3 节能技术在不同规模企业中的适应性

不同规模的甲醇生产企业在应用节能降耗技术时,其效果和适应性有所不同。对于大型企业,由于设备规模较大,节能技术的引入可以产生显著的节能效果和经济效益;而对于中小型企业,虽然设备投入相对较小,但通过优化工艺流程和设备选型,仍然可以显著降低能耗。数据显示,中小型企业通过应用节能技术,能耗平均降低约12%,经济效益提高约10%。此外,不同规模企业在节能技术的选择和实施上也存在差异,大型企业可以采用更加复杂和高效的节能设备,而中小型企业则可以通过工艺优化和操作管理来实现节能降耗的目标。例如,某中型企业通过简单的设备改造和工艺优化,实现了能耗降低约8%的效果。

6 结语

煤气生产甲醇的气体净化工艺在节能降耗方面的研究与应用,不仅有助于提高生产效率,降低生产成本,还具有重要的环保意义。通过优化工艺流程、改进设备选型、引入自动化控制和余热回收等多种节能技术,可以显著降低能耗,提升企业的经济效益和环保达标水平。未来,随着节能技术的不断进步,煤气生产甲醇的气体净化工艺将会进一步向高效、低耗和绿色环保方向发展。同时,节能技术的推广和应用将为整个煤化工行业带来更大的经济和社会效益,推动行业的可持续发展。

参考文献

- [1] 李晓鹏,赵宏宇.甲醇生产气体净化工艺的节能技术研究[J].化工进展,2024,43(5):112-118.
- [2] 陈志辉,郑宇翔.煤化工中的气体净化与能耗控制技术探讨[J].煤化工技术,2023,21(3):45-52.
- [3] 胡维杰,曹磊.余热回收在甲醇生产中的应用研究[J].能源工程,2024,35(7):89-94.
- [4] 彭宇辰,许云峰.高效吸收剂在甲醇气体净化中的应用分析[J].环境科学与技术,2023,41(6):73-78.
- [5] 高远东,孙正浩.自动化控制在气体净化工艺节能中的应用[J].工业控制与自动化,2024,18(4):56-62.

Current Status of Research on Electrocatalytic Reduction of CO₂ by Nitrogen-doped Graphene

Longhui Hou Mingxue Sun Tianbo Yu Xinrui Yang Chunhao Wang

School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing, 100083, China

Abstract

Electrocatalytic CO₂ technology is able to utilize renewable energy to reduce CO₂ into chemicals with high added value, which is of great significance to alleviate the energy crisis and control the carbon balance. However, electrocatalytic CO₂ reaction kinetics are slow, the mechanism is complex, and the catalytic efficiency is not high; therefore, efficient catalysts have been the focus of research. Nitrogen-doped graphene alters the electronic structure and chemical activity of graphene to enhance its CO₂ adsorption and reduction ability with high electrical conductivity and good stability. This paper presents the current research status of nitrogen-doped graphene, monometallic-loaded nitrogen-doped graphene and bimetallic-loaded nitrogen-doped graphene for electrocatalytic reduction of CO₂, and looks forward to the future development trend of nitrogen-doped graphene catalysts.

Keywords

nitrogen-doped graphene; electrocatalysis; carbon dioxide reduction; electrochemistry

氮掺杂石墨烯电催化还原 CO₂ 的研究现状

侯龙慧 孙铭雪 于添博 杨欣蕊 王春浩

中国矿业大学（北京）化学与环境工程学院，中国·北京 100083

摘 要

电催化CO₂技术能够利用可再生能源将CO₂还原为具有高附加价值的化学品，对缓解能源危机及控制碳平衡具有重要意义。然而，电催化CO₂反应动力学缓慢、机理复杂且催化效率不高，因此，高效催化剂一直是研究重点。氮掺杂石墨烯中氮原子替代石墨烯中的碳原子，改变石墨烯的电子结构和化学活性，从而增强其对二氧化碳的吸附和还原能力，具有高的导电性和良好的稳定性，使其成为理想的电催化剂。介绍了氮掺杂石墨烯、单金属负载氮掺杂石墨烯和双金属负载氮掺杂石墨烯对电催化还原CO₂的研究现状，并展望了氮掺杂石墨烯催化剂的未来发展趋势。

关键词

氮掺杂石墨烯；电催化；二氧化碳还原；电化学

1 引言

二氧化碳（CO₂）的排放是导致全球气候变化的主要原因之一。在寻找有效的减排方式之一时，电催化还原二氧化碳（ECO₂RR）转化成有用化学品的方法备受关注。电催化还原二氧化碳是一种可持续能源转化方法，可以将二氧化碳转化为有用的化学品和燃料，从而减少温室气体排放并解决能源危机。在众多的 CO₂ 还原反应中，将 CO₂ 直接转化为一种新的能源，如化工原料和燃料，是一种极具发展潜力的新型能源。该方法具有较好的催化活性，选择性可调，反应

单元简单等优点，具有很好的工业化前景^[1]。另外，电催化技术的另外一个巨大优势是其主要来源于可再生能源。由于可再生能源在任何时间都会受到气候等多种因素的影响，因此，通过对可再生能源发电的电催化还原 CO₂，可以降低或防止多余的电力浪费。

电催化还原过程中不同反应途径的氧化还原电位较为接近，使得产物的选择性较差^[2]。在催化剂的选择中既要有良好的催化活性和产物选择性，还要抑制析氢反应，常用的电极催化剂包括贵金属、过渡金属、非金属碳基材料等。随着稳定性好、比表面积大、导电性能优异的石墨烯和碳纳米管等新型碳纳米材料的发现，其在电催化氧化或还原反应中的应用和性能研究得到众多学者的关注^[3]。常用的碳基体材料有活性炭、石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等。

论文旨在综述氮掺杂石墨烯电催化二氧化碳研究的现状，并探讨其潜在的应用前景。研究表明，氮掺杂石墨烯具有较

【基金项目】中国矿业大学（北京）大学生创新训练项目（项目编号：202303049、202403015）。

【作者简介】侯龙慧（2000-），女，中国山西吕梁人，在读硕士，从事环境工程研究。

高的二氧化碳还原活性和选择性。一些研究还发现,通过调控氮掺杂位点的类型和浓度,可以进一步提高氮掺杂石墨烯的催化性能。

2 氮掺杂石墨烯电极电催化还原 CO₂ 的研究进展

在电化学活性方面,原生石墨烯对 CO₂ 电还原反应没有活性。而掺杂含氧基团和其他杂原子后,电催化活性增强^[4]。sp² 杂化的碳材料存在良好的导电性,对 sp² 杂化的碳材料进行杂原子掺杂可以明显提高活性位点数量。杂原子掺杂是一种有效的化学改性石墨烯的手段,通过掺杂氮、硼或硫等杂原子可以提供更多的活性中心和调谐带隙,从而提高其催化性能。NG 具有较高的比表面积,有利于金属和非金属物种的同化^[5]。杂原子掺杂是调节碳衬底本征电子结构,进一步提高碳衬底催化活性的有效策略^[2]。

更主要的原因是氮原子的原子半径与碳原子的原子半径接近,更容易实现碳材料的掺杂,掺杂之后会对周边碳原子的电子云分布起到调节的作用,对其电化学作用产生影响。研究显示氮掺杂石墨烯的电容性能不仅取决于氮含量,也取决于掺杂结构。对于氮掺杂碳材料主要包括吡啶氮、吡咯氮、石墨氮三种。在这三种氮的类型中,吡啶氮和石墨氮是 sp² 杂化,而吡咯氮原子是 sp³ 杂化。

对于这三种氮掺杂来说,大部分学者认为吡啶氮的掺杂使石墨烯对催化还原二氧化碳具有更好的还原效果。他们通过理论研究也证实了他们的想法。Wu^[6] 等人通过理论研究表明,对于氮掺杂碳纳米纤维(NCNFs)上的 CO₂ 电还原为 CO,最佳活性位点是吡啶氮,其次是吡咯氮和石墨氮。Zou^[7] 等人通过第一性原理模拟氮掺杂石墨烯,研究发现边缘吡啶氮引入石墨烯量子点(NGQDs)对二氧化碳的电催化还原性能和铜基催化剂类似,可以将 CO₂ 还原为各种碳氢化合物和含氧化合物,这使 NGQD 成为一个有价值的替代铜的减少 CO₂ 的材料。同样的 Liu 等人通过密度泛函理论计算的吉布斯自由能进一步说明吡啶氮是 CO₂ 还原中 CO₂ 吸附、*COOH 形成和 *CO 去除得更有利的位点。在对 CO₂ 吸附电还原的过程当中,催化剂应对反应物 CO₂ 以及反应中间体的吸附能强,以便对中间体更好地进行还原;但对反应产物的吸附能弱,这样可以解吸脱附更容易。Sun^[8] 等人通过对电催化还原 CO₂ 中间体和氮掺杂石墨烯之间的吸附能的计算,得出吡啶氮掺杂石墨烯可以更好地电还原 CO₂,其主要产物为 HCOOH 和 CO,还可以产生 CH₃OH 和 CH₄ 等次要产物。除了理论计算以外,Wang 等人通过实验也证明 N-石墨烯催化剂在 KHCO₃ 水溶液中将 CO₂ 电还原为甲酸盐时具有高活性、选择性和稳定性。N-石墨烯达到最高甲酸盐 73% 的法拉第效率所需的过电势为 0.78V,这反映出 N-石墨烯进行还原所需的能量输入较少反应,从而显著提高能量效率。其中吡啶氮、石墨氮和吡咯氮的浓度分别为 2.9%、1.4% 和 1.1atom%,百分比最高的是吡啶 N,

这将导致氧化形式的相邻碳原子基本上带正电。根据机理研究,显著增强的还原反应动力学、选择性和改善的稳定性,从而得出结论:现有独特的吡啶 N 产生的活性位点是 N-石墨烯在电催化中前所未有的性能的原因。

还有部分学者认为吡咯氮掺杂石墨烯作为催化剂的效果更好。Liu 等人通过 DFT 计算表明,氮含量为 7.07wt% 的类吡咯氮掺杂石墨烯由于其过电势最小,在所有考虑的氮掺杂石墨烯中具有最好的催化性能,仅生成 HCOOH 作为产物。并且计算得出石墨氮和吡啶氮的析氢副反应(HER)的自由能势垒较低,很容易被 *H 钝化,为了抑制 HER 的干扰,同时提高 CO₂RR,选择合适的电解质可能是一种有效的方法,以确保电极表面附近的局部中性或碱性环境。

其余的人则认为是石墨氮发挥了更大的作用,由于石墨氮和吡啶氮具有较大的偶极矩,能够改善掺杂石墨烯的润湿性。此外,石墨氮可以促进电子转移,通过降低电极中电荷在高电流密度下的转移电阻,从而改善电容性能。

3 氮掺杂石墨烯负载单金属电极电催化还原 CO₂ 的研究进展

氮掺杂石墨烯催化剂于各类催化反应中都呈现出相当优异的选择性。可是,这种催化剂存在部分电流密度相对较低的情况。当反应过电位增大的时候,由于部分电流密度低这一因素的影响,就会造成目标产物的产率降低,这对于实际应用是很不利的。可以通过负载金属修饰的方法,还可以利用周围配位原子调控等方式,对其活性中心的电子结构进行进一步的优化。

张会念等人制备了单原子 CoN₄ 活性位点嵌入石墨烯基体中的催化剂,研究发现, N/G 和 CoN₄/G 的 N 含量分别为 6.67% 和 5.36%,但与 CoN₄/G 催化剂相比,制备的 N/G 样品在 CO₂ 还原方面表现出较差的电化学活性,可见 CoN₄ 有利于 CO₂ 的电催化还原。此外,通过 Tafel 分析进行了进一步揭示 CO₂RR 在 CoN₄/G 催化剂上的动力学。CoN₄/G 的 Tafel 斜率为 110mV/dec,其小于具有 128mV/dec 的 N/G 的 Tafel 斜率,直接反映了对 CO 生成途径的催化优势,证明 CoN₄/G 在 CO₂ 电催化还原反应中具有更高的能量效率。

研究者 SONG 等设计了具有不同不对称原子界面的 Cu 单原子催化剂。催化剂 CuN₃O/C 具有很高的电催化选择性,在 -0.8Vvs.RHE 的电位,电催化 CO₂ 为 CO 的 FE 达到 96%,而 CuCO₃/C 对 CO 的生产选择性较差,在 -0.5Vvs. RHE 时 FE 值最高只有 20.0%。密度函数理论(DFT)结果表明,在决定 CO 解吸速率的步骤中,CuN₃O 位点需要比 CuCO₃ 更低的吉布斯自由能,这导致了 CuN₃O/C 在电催化过程中的出色表现。此外有人通过热解氧化石墨烯气凝胶制备了高活性 Ni-N 共掺杂三维多孔石墨烯气凝胶。XANES 和 HAADF 的结果表明,掺杂气凝胶中存在单个 Ni 原子。在 H 型电解槽中电催化还原 CO₂ 表现出优异的催化

活性。在过电位为 0.8V 对 RHE 时, CO 的法拉第效率达到 90.2%。这主要是由于气凝胶中存在大量的 Ni-Nx 位, 它们成为反应的活性中心, 随着 Ni 单原子周围 N 位的逐渐增加, CO₂ 还原自由能降低。

综上, 单原子负载氮掺杂石墨烯催化剂在催化反应尤其是电催化还原 CO₂ 方面展现出了独特的性质与潜力。虽然单原子负载氮掺杂石墨烯催化剂目前还存在部分电流密度低等问题, 但通过多种方式优化其金属活性中心的电子结构等手段, 有望不断提高其性能, 从而在更多实际应用场景中发挥巨大价值。

4 氮掺杂石墨烯负载双金属电极电催化还原 CO₂ 的研究进展

单一贵金属在使用时存在容易团聚进而致使反应活性下降的缺陷。正因如此, 在电催化还原 CO₂ 这一领域中, 越来越多的研究开始聚焦于双金属负载的催化剂的应用。双金属位点之间存在相互作用, 这种相互作用能够对中间体的吸附性能进行调节, 进而对产物的选择性起到调节的作用。

Li 等人制备了一种用于 CO₂ 电化学还原的双原子 Ag 负载石墨烯催化剂 (Ag₂G)。实验结果表明双原子负载有效提高了 CO₂ 的还原效率, Ag₂G 在 -0.7V 时的 FE_{CO} 达到了最大值, 与此同时在 -0.7V 时双金属负载还有效抑制了 H₂ 的还原。并且在 -0.7V 电位下测试了 Ag₂G 的 CO₂ 还原稳定性, 在 36h 的测试过程中电流密度没有明显下降, 且 FE_{CO} 能保持在 90%, 说明其稳定性较好。还有研究者制备了核壳结构 Cu₂O/Cu@C 固载于氮掺杂石墨烯复合材料 (Cu₂O/Cu@C/NG)。Cu₂O/Cu@C/NG 具有良好的选择性 (法拉第效率为 82.1 ± 1.2%) 和耐久性 (超过 30h)。这种优异的催化活性归因于氮掺杂与铜基反应中心之间的协同作用。氮掺杂不仅有利于 Cu 活性中心的广泛分布, 而且改善了 CO₂ 吸附和界面电荷转移过程。此外, 它还可以缓解 Cu 位上的竞争析氢, 从而为 CO₂ 还原留下更多可利用的位点。相比之下, Cu₂O/Cu@C/rGO 在相对压力低于 0.6 时具有较高的吸附能力, Cu₂O/Cu@C 在测试范围内 CO₂ 的吸附量最低, 并逐渐趋于饱和。Cu₂O/Cu@C/rGO 比 Cu₂O/Cu@C 具有更高的 CO₂ 吸附能力, 这可以归因于 rGO 的大表面积使其对 CO₂ 具有良好的吸附能力, 而将 rGO 改为 NG 后, CO₂ 的吸附量进一步增加。说明 N 掺杂是 Cu₂O/Cu@C/NG 吸附 CO₂ 较高的主要原因。之前已经证明杂原子掺杂可以增强碳基材料的 CO₂ 捕获。

Lu 等的研究人员制备了一种高效电催化剂, 这种电催化剂是将 Fe/Ni 纳米合金包裹在氮掺杂碳框架结构之中。这种材料具备非常好的结构特性, 在长达 50 小时的电解时间里, 依旧能够保持 90% 以上的 CO 法拉第效率。在 LSV 曲线的基础之上, 研究人员计算出了 Tafel 图, Fe/Ni-NC 的斜率为 104mV⁻¹, 这一结果表明在这种材料中 CO₂ 的电还原动

力学状况良好。由此可以明显看出, 双金属催化剂相较于单金属催化剂而言, 往往会具备更高的催化活性, 并且其过电位也会更低。

综上, 双金属负载氮掺杂石墨烯催化剂在电催化还原 CO₂ 领域展现出巨大的潜力。随着对双金属催化剂研究的不断深入, 进一步优化其组成、结构以及反应条件等, 有望为电催化还原 CO₂ 技术的发展提供更高效、稳定且实用的催化剂, 从而在能源转换和环境治理等相关领域发挥更为重要的作用。

5 总结与展望

氮掺杂石墨烯在 CO₂ 电催化反应中表现出优异的催化性能。氮原子的掺杂可以引入额外的活性位点, 增强催化剂对 CO₂ 的吸附能力, 加快反应速率。此外, 氮掺杂石墨烯在负载金属之后表现出优异的电子传导性能和较高的电化学稳定性, 使其能够在长时间的催化反应中保持较高的催化活性。未来研究可以进一步优化双金属催化剂的组成和结构。深入研究双金属负载氮掺杂石墨烯催化剂在电催化还原 CO₂ 过程中的反应机制, 包括中间体的形成和转化过程、双金属位点之间以及与底物分子之间的相互作用等。这有助于更好地设计和开发高性能的双金属负载氮掺杂石墨烯催化剂。

参考文献

- [1] LIU J-H, YANG L-M, GANZ E. Efficient and Selective Electroreduction of CO₂ by Single-Atom Catalyst Two-Dimensional TM-Pc Monolayers [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15494-15502.
- [2] LI W-B, YU C, TAN X-Y, et al. Recent advances in the electroreduction of carbon dioxide to formic acid over carbon-based materials [J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(2): 277-287.
- [3] LI J S, WANG Y, LIU C H, et al. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 1-8.
- [4] DELGADO S, ARÉVALO M D C, PASTOR E, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide on graphene-based catalysts [J]. *Molecules*, 2021, 26(3): 572-573.
- [5] MA T, QUNLI, XINQIU, JIESHANWU, TIANBINSUN, ZHENYU. Graphene-based materials for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 30: 168-182.
- [6] WU J, YADAV R M, LIU M, et al. Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes [J]. *Acs Nano*, 2015, 9(5): 5364-5371.
- [7] ZOU X, LIU M, WU J, et al. How Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots Catalyze Electroreduction of CO₂ to Hydrocarbons and Oxygenates [J]. *Acs Catalysis*, 2017, 7(9): 6245-6250.
- [8] SUN X. Achieving Selective and Efficient Electrocatalytic Activity for CO₂ Reduction on N-Doped Graphene [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2015, 137(43): 13844-13850.