02
2025

化工技术与应用

Chemical Technology and Application

Volume 2 · Issue 2 · April 2025 3060-9291(Print) 3060-9283(Online)

化工技术与应用 Chemical Technology and Application

Volume 2 · Issue 2 · April 2025 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

Database Inclusion

Google Scholar

Crossref

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>

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：

编辑部和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。

化工技术与应用

Chemical Technology and Applications

Volume 2 · Issue 2 · April 2025
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 海洋石油安全法规与国际经验比较研究
/ 李伯群
- 4 虎杖悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚 HPLC 分析方法研究
/ 杨艳琼
- 7 石化企业动火作业安全管理优化研究
/ 王斌
- 10 充氮蒸馏 - 碘量法 vs 酸碱滴定法测糖蒜 SO₂ 残留——
基于检测原理与适用场景的对比分析
/ 罗飞
- 13 麦角硫因的制备方法与应用领域研究
/ 张俊文 路思佳 张抗 张展
- 16 基于化工行业的余热锅炉污染物减排技术分析与应用
/ 朱圣洪
- 19 基于风险评估的输油站运行安全管理优化研究
/ 李九胜
- 22 滑石粉填充改性 PBAT 的制备与性能研究
/ 杨晓倩 王荣霞 王祖芳 杨朋海 余欣
- 26 利用绿色化学工艺改进传统化工产品的生产流程
/ 曾茹
- 29 苯乙炔选择性加氢反应器优化改进
/ 王庆松
- 32 探讨化工企业重大危险源的辨识与管控对策
/ 冉启斌 彭跃春 陈川
- 35 化工含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺
/ 于经伟 朱晓龙 程伟 张步超
- 38 石油化工压力容器焊接质量缺陷与控制措施分析
/ 蔡肖莉
- 41 冰片在医药领域的应用及其制造技术进展
/ 陈斌 陈渭 郑璟 丁文涛 周文莲
- 44 热解析 - 原子光谱法测定铬矿中不同形态的汞
/ 徐新忠 王珂 陈伟 戴龙
- 47 硅单晶生长过程中温控系统的关键技术分析
/ 王伟棱 郑欢欣

- 1 Comparative Study on Regulations and International Experience of Offshore Oil Safety Management
/ Boqun Li
- 4 Analysis of emodin and HPLC in suspension suspension
/ Yanqiong Yang
- 7 Research on optimizing the safety management of fire operation in petrochemical enterprises
/ Bin Wang
- 10 Nitrogen distillation-iodine dosage method vs acid-base titration of SO₂ residue —— based on the comparative analysis of detection principle and applicable scenarios
/ Fei Luo
- 13 Research on the preparation method and application of ergonine
/ Junwen Zhang Sijia Lu Kang Zhang Zhan Zhang
- 16 Analysis and application of waste heat boiler pollutant reduction technology based on chemical industry
/ Shenghong Zhu
- 19 Optimization Research on Operation Safety Management of Oil Pumping Stations Based on Risk Assessment
/ Jiusheng Li
- 22 Preparation and properties of talc-filled modified PBAT
/ Xiaoqian Yang Rongxia Wang Zufang Wang Penghai Yang Xin Yu
- 26 Improve the production process of the traditional chemical products by using the green chemical process
/ Ru Zeng
- 29 Optimization and improvement of phenylene selective hydrogenation reactor
/ Qingsong Wang
- 32 Discuss the identification and control countermeasures of major hazard sources in chemical enterprises
/ Qibin Ran Yuechun Peng Chuan Chen
- 35 New process for recycling ammonia containing condensate in chemical industry and co producing ammonium bicarbonate
/ Jingwei Yu Xiaolong Zhu Wei Cheng Buchao Zhang
- 38 Analysis of welding quality defects and control measures of petrochemical pressure vessels
/ Xiaoli Cai
- 41 Application of borneol in pharmaceutical field and its manufacturing technology progress
/ Bin Chen Wei Chen Jing Zheng Wentao Ding Wenlian Zhou
- 44 Determination of different mercury species in chromite by thermal desorption-atomic spectroscopy
/ Xinzhong Xu Ke Wang Wei Chen Long Dai
- 47 Analysis of the key technology of the temperature control system during the growth of silicon single crystal
/ Weileng Wang Huanxin Zheng

Comparative Study on Regulations and International Experience of Offshore Oil Safety Management

Boqun Li

Sinopec Shengli Oilfield Branch, Dongying, Shandong, 257000, China

Abstract

In recent years, with the rapid development of global offshore oil extraction technology, the scale of the offshore oil industry has continued to expand, but the accompanying safety management issues have also become increasingly prominent. This article takes China's marine oil safety management regulations as the research object, explores their current situation and shortcomings, and draws on the regulatory system and experience of advanced international countries to propose countermeasures and suggestions for optimizing China's marine oil safety management. Through the analysis of the international marine oil safety management regulatory system, it is found that foreign countries have significant advantages in regulatory coordination, risk management, emergency response, and environmental requirements. In order to provide practical research value for improving the safety, environmental protection, and sustainability of offshore oil extraction.

Keywords

offshore oil; Safety management; Regulatory system; International experience

海洋石油安全管理法规与国际经验比较研究

李伯群

中石化胜利油田分公司, 中国·山东 东营 257000

摘要

近年来, 随着全球海洋石油开采技术的快速发展, 海洋石油产业的规模不断扩大, 但随之而来的安全管理问题也日益突出。本文以我国海洋石油安全管理法规为研究对象, 探讨其现状与不足, 并借鉴国际先进国家的法规体系与经验, 提出优化我国海洋石油安全管理的对策建议。通过对国际海洋石油安全管理法规体系的分析, 发现国外在法规协调性、风险管理、应急响应及环保要求等方面具有显著优势。以期能够为提升海洋石油开采的安全性、环保性与可持续性提供实践研究价值。

关键词

海洋石油; 安全管理; 法规体系; 国际经验

1 引言

全球海洋石油行业在近几十年经历了显著的发展, 尤其是深海石油开采的技术进步使得开采范围不断扩展, 逐步进入更为复杂的海域。根据国际能源署(IEA)的预测, 海洋石油和天然气将继续占据全球能源供应的重要地位, 预计到2030年, 海洋油气产量将占全球石油产量的近30%。这一趋势推动了海洋石油产业的不断扩展, 但与此同时, 也带来了海洋石油开采的安全风险问题。因此建立一个完善的安全管理法规体系, 并加强对海洋石油开采全过程的监管, 已成为保障海洋石油开采安全、促进行业可持续发展的核心任务。本研究的主要目的在于深入分析我国海洋石油安全管理法规的现状与不足, 借鉴国际先进国家的法规体系与经验,

提出完善我国海洋石油安全管理法规的对策建议。

2 海洋石油安全管理法规概述

2.1 海洋石油安全管理的内涵

海洋石油安全管理涉及的内容广泛且复杂, 其核心目标是确保海洋石油开采过程中的安全性, 减少事故的发生, 保护海洋生态环境, 并确保石油资源的高效利用。海洋石油安全管理不仅包括对石油开采过程中的各项操作进行监督和控制, 还涵盖了石油运输、储存和加工等环节的安全保障措施^[1]。第一, 海洋石油生产过程中的安全管理包括开采前的环境影响评估与风险评估、开采过程中的操作安全、设备安全以及人员安全等。生产环节的安全管理主要依靠技术保障, 如钻井平台的结构安全、油气井的封闭与控制技术、海上运输设备的安全性等。第二, 海洋石油运输和储存环节的安全管理, 主要是防止石油运输过程中的泄漏、火灾及爆炸等事故。海上油气运输的安全管理涉及到船舶设计与建造标

【作者简介】李伯群(1978-), 男, 中国山东莱州人, 本科, 工程师, 从事海洋石油安全管理研究。

准、航行管理、油气储存设施的安全管理等内容。第三，海洋石油安全管理还包括环境保护方面的内容，特别是防止石油泄漏对海洋生态环境造成的损害。随着国际社会对海洋环保的日益重视，各国普遍加强了海洋石油安全法规中关于环境保护的规定，例如对油污清理技术的要求、废水和废气排放的规范等。

2.2 海洋石油安全管理的关键问题

我国海洋石油安全管理面临的主要问题之一是法规执行力度的不足。尽管我国已建立了较为完备的海洋石油安全法规体系，涵盖了法律、行政法规和行业标准等多个层次，但当前在海洋石油领域尚未制定专门的法律，现行法规主要依赖于安监总局的4号令和25号令等行政法规，这些法规的法律效力较为有限。由于缺乏专门的立法和法律支撑，导致相关监管机构（如三大油分部及其所属区域监督处）缺乏法律地位，其在实施行政处罚和执行监管措施时，面临法律认可不足的困境。这使得许多法规未能充分落实，影响了行业安全管理的效果。

且法规的执行过程中存在监督不足和形式化倾向的问题，缺乏有效的监督机制和执行力，使得安全管理措施的落实往往流于表面，未能真正发挥其应有的作用。因此除了立法的缺失问题，执行力度的不足也是当前亟待解决的核心问题，必须加强法规的执行力，完善监督机制，确保各项安全管理措施能够切实落地。

另一个影响海洋石油安全管理效果的关键问题是安全

管理标准和规范的不统一。不同地区和企业的安全标准的制定与实施方面差异较大，导致安全管理水平不一致。在一些地区，部分企业为降低成本，选择不符合最严格安全标准的方案，这进一步加剧了安全管理上的隐患。推动海洋石油安全管理标准的统一，建立涵盖设计、建设、运营各环节的统一安全规范，是提升行业整体安全管理水平的重要举措。此外跨部门协作不足也是制约我国海洋石油安全管理的一个突出问题。海洋石油开采涉及多个领域和部门，如环保、能源、交通等，但这些部门在安全管理中的协同作用往往不到位，信息共享和资源整合的效率较低，尤其在突发事故发生时，跨部门的反应速度和协调能力不足，影响了事故处理和应急响应的时效性。

3 国际海洋石油安全法规体系

国际海洋石油安全法规体系，是保障海洋石油开采有序开展、保护海洋生态环境及维护人员生命安全的关键支撑，由国际组织和各国共同搭建并完善如表1。国际海事组织（IMO）和国际劳工组织（ILO）在国际法规制定中扮演着极为重要的角色。IMO的《国际海上人命安全公约》（SOLAS）为海上石油开采的船舶和平台安全运营筑牢基础，对其构造、设备配置等方面提出细致且严格的标准，全方位保障海上作业的安全。而《国际防止船舶污染公约》（MARPOL）则专注于把控海洋石油开采过程中的污染问题，对各类污染物排放做出明确限制，极大地降低了海洋石油开采活动对海洋环境的污染风险^[3]。

表1 国际海洋石油安全法规对比表

国家	主要法规	监管机构	核心措施
美国	《海上石油和天然气安全法》	美国矿产管理局（BSEE）	定期安全检查、风险评估
英国	《海上平台健康与安全法》	国家石油安全局（HSE）	全生命周期管理、应急演练
挪威	《海上石油法》、《海洋污染控制法》	挪威石油局（NPD）	严格环境评估、应急响应
中国	《海洋石油安全生产规定》	原国家安监总局	安全保障、监督管理、应急响应

ILO通过《海上石油钻探标准》（ILO-152号公约），聚焦海洋石油平台工作人员的职业健康与安全，规范工作环境、强化人力资源安全管理，切实保障了海上石油作业人员的合法劳动权益。各国基于自身国情与海洋石油开采实际，构建了特色鲜明的法规体系。美国自20世纪70年代起，逐步构建海洋石油安全法规体系，“深水地平线”事故成为其强化监管的重要转折点。《海上石油和天然气安全法》（OSHA）对海上平台的设备检修、作业人员培训、应急演练等操作标准予以明确规定，并要求定期进行严格的安全检查与评估。《海上能源安全和环境保护法》（OSPR）进一步强化环境评估程序，完善应急响应机制，力求在石油泄漏事故发生时，能够迅速、有效地进行控制与清理。英国的海洋石油安全管理体系历史悠久，且以严格著称。《海上平台健康与安全法》及其相关子法，如《海上平台作业条例》，对海上平台从设计、运营到维护的全流程，以及事故应急响

应等方面，均制定了详尽且严苛的标准。英国国家石油安全局（HSE）全面负责监管工作，督促企业建立健全安全管理制度，定期组织应急演练和安全培训，并通过数据采集与审计，确保海上石油开采始终符合安全标准。挪威作为海洋石油生产大国，在安全管理方面积累了丰富的经验，尤其在环境保护与应急响应领域成果显著。《海上石油法》和《海洋污染控制法》构成其管理核心法规，通过严格的环境影响评估程序，确保石油开采项目对环境的影响降至最低。挪威石油局（NPD）负责监督安全与环境合规性，并且极为重视应急响应能力建设，借助模拟演练和实时监测系统，在事故发生时能够迅速采取行动，最大程度减少对海洋环境的损害。通过对不同国家海洋石油安全法规的深入对比，可以发现各国在法规制定与执行中各有侧重，但也存在一些共通之处。

4 国际经验对我国海洋石油安全管理法规的启示

4.1 法规协调性与综合性

通过对不同国家海洋石油安全管理法规体系的经验比较研究,可以发现一个高效且全面的法规体系往往具备高度的协调性与综合性。这种协调性与综合性不仅体现在法规内容的全面性上,还体现在法规与其他相关政策、标准的衔接与互补上。第一,从法规内容的全面性来看,各国海洋石油安全管理法规均涵盖了从设计、建设到运营、维护的全生命周期管理。无论是美国的《海上石油和天然气安全法》还是英国的《海上平台健康与安全法》,都详细规定了海上石油开采各个环节的安全标准和操作规范。这种全面性的法规体系,为海洋石油开采的安全管理提供了坚实的法律基础。第二,法规的协调性与综合性还体现在与其他相关政策、标准的衔接与互补上。如挪威的《海上石油法》和《海洋污染控制法》不仅规定了海洋石油开采的安全管理要求,还与环境保护、应急响应等相关政策紧密衔接,形成了完整的管理链条。这种协调性与综合性,使得海洋石油安全管理法规能够更好地适应复杂多变的海洋环境,提高管理效率和效果。此外各国在法规执行过程中也注重跨部门协作和信息共享,以确保法规的有效实施。

4.2 风险管理与应急响应

国际先进国家在海洋石油安全管理中的风险管理和应急响应机制建设方面积累了宝贵的经验。美国在《海上能源安全和环境保护法》实施之后,强化了海洋石油开采过程中的风险管理机制。该法规定,所有海洋石油开采项目在开工前必须提交详细的风险评估报告,并在项目实施过程中不断更新评估,确保应对突发风险的能力^[1]。我国在海洋石油安全管理中已经建立了一定的风险管理和应急响应框架,但在实际操作中,仍存在较大改进空间。我国的海洋石油企业和监管机构需要加强风险评估和管理,建立更加科学的风险识别与应急响应机制,特别是要针对深水开采、极端气候等复杂情况下的风险制定专门的应急预案。尽管我国已有部分应急响应机制,但应急响应的跨部门协作仍显不足,信息流

通不畅,导致响应速度较慢。因此我国应借鉴国际经验,优化风险管理体系,完善应急响应机制,提高对复杂情况的应对能力,确保在紧急情况下能够快速有效地进行处置。

4.3 环保要求与技术创新

环保要求与技术创新构成了国际海洋石油安全管理法规的核心,特别是在全球范围内对气候变化和环境保护的压力不断加剧的背景下,这些法规正变得越来越严格。我国在海洋石油安全管理的环保领域已经建立了一定的基础,海洋石油开采的法律法规对环保的重视程度也在逐步提升。通过对国际先进国家在环保要求与技术创新方面的法规进行深入分析,可以发现这些国家普遍采取了严格的环保措施,并鼓励技术创新以降低海洋石油开采对环境的负面影响。国际经验表明,技术创新在提升海洋石油开采的安全性和环保性方面发挥着至关重要的作用。随着科技的进步,诸如水下机器人、远程监控系统和智能预警系统等新技术正被广泛应用于海洋石油开采过程中,这些技术不仅提高了作业效率,还显著增强了安全管理和应急响应能力。此外在污染防治方面,新型材料和生物降解技术的发展也为减少海洋污染提供了新的解决方案。

5 结语

海洋石油安全管理法规在保障海洋石油开采安全方面发挥了重要作用。国际经验表明,法规的协调性与综合性、风险管理与应急响应能力的建设,以及环保要求与技术创新的推动,是提升海洋石油安全管理效果的关键。通过借鉴国际先进经验,我国应在法规协调性、风险管理及环保技术创新等方面进行改进,从而提升海洋石油安全管理水平,减少事故发生风险,推动海洋石油行业的可持续发展。

参考文献

- [1] 石油化工工程项目建设的安全管理策略[J]. 孙杨. 中国石油和化工标准与质量, 2023(20)
- [2] 石油工程建设安全风险管理体系探讨[J]. 宁鹏辉. 中国石油和化工标准与质量, 2023(19)
- [3] 石油化工企业安全管理及消防策略[J]. 马玮玮. 化工管理, 2023(14)

Analysis of emodin and HPLC in suspension suspension

Yanqiong Yang

Chengdu New Chaoyang Crop Science Co., Ltd., Chengdu, Sichuan, 611630, China

Abstract

This paper focuses on the high performance liquid chromatography (HPLC) analysis method of emodin and emodin methyl ether in the suspension agent of tiger scapweed. The study covers a comprehensive validation of sample preparation and treatment, HPLC analysis condition optimization, specificity identification, linear relationship determination, no distractor determination, accuracy determination, and precision of analytical methods. Through systematic experimental design, this study successfully established accurate and reliable HPLC analysis method, realizing the effective separation, quantification and quality control of emodin and emodin ME in the suspension. This method provides scientific basis and technical support for the quality control and efficacy evaluation of knotweed suspension agent.

Keywords

knotweed suspension; emodin; emodin methyl ether

虎杖悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚 HPLC 分析方法研究

杨艳琼

四川省成都市成都新朝阳作物科学股份有限公司, 中国·四川成都 611630

摘要

文章聚焦于虎杖悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚的高效液相色谱 (HPLC) 分析方法。研究涵盖了样品制备与处理、HPLC 分析条件优化、特异性鉴别、线性关系测定、不干扰物测定、准确度测定以及分析方法精密度的全面验证。通过系统的实验设计, 本研究成功建立了准确、可靠的 HPLC 分析方法, 实现了对虎杖悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚的有效分离、定量及质量控制。该方法为虎杖悬浮剂的质量控制及药效评价提供了科学依据和技术支持。

关键词

虎杖悬浮剂; 大黄素; 大黄素甲醚

1 引言

虎杖作为一种传统中药材, 具有多种药理活性。其中, 大黄素和大黄素甲醚是虎杖根茎中的主要活性成分, 具有抗炎、抗菌等生物活性。0.4% 虎杖根茎提取物已悬浮剂作为一种农药产品, 广泛应用于草莓灰霉病、白粉病等农作物病害的防治并开发出悬浮剂、可湿形粉剂等农药剂型。因此, 建立准确、快速测定虎杖根茎提取物悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚含量的方法对于保证产品质量和疗效具有重要意义。

2 材料与方法

2.1 试验材料及仪器

试剂: 0.4% 虎杖根茎提取物悬浮剂; 甲醇 (色谱纯)、磷酸 (色谱纯); 三氯甲烷 (分析纯)、甲醇 (分析纯); 大黄素标样 (纯度 96%); 大黄素甲醚 (纯度 98.9%)。

【作者简介】杨艳琼 (1988-), 女, 中国四川成都人, 本科, 工程师, 从事中药提取物分析检测, 主要是液相方法研究。

仪器: 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 1260, 配有二极管阵列检测器); 超声波清洗器。

色谱条件: 色谱柱为 150 mm × 4.6 mm(id) 不锈钢柱, 内装 C18(InertSustain) 填充物, 粒径 5 μm; 以甲醇 +0.1% 磷酸溶液为流动相, 甲醇: 0.1% 磷酸水 =85: 15 (V/V); 流速 1.0mL/min; 柱温 35℃ ± 2℃; 波长 287nm, 进样量 5μL; 总运行时间为 15min, 其中大黄素约 5.2min; 大黄素甲醚约 10.0min。

2.2 样品制备与处理

称取试样 0.2 g (精确至 0.0002g), 置于 25 mL 容量瓶中, 加入 3mL 三氯甲烷超声溶解 3min, 降至室温后用甲醇稀释定容, 摇匀。用 0.45μm 滤膜过滤, 备用。

3 结果与分析

3.1 特异性鉴别

为了精确鉴别虎杖悬浮剂中的大黄素和大黄素甲醚, 研究采用了高效液相色谱二极管阵列检测器 (HPLC-DAD) 技术。扫描过程从 190nm-400nm 波长范围进行, 通过对比标准品和试样的紫外吸收图和光谱纯度图, 可以清晰地观察

到样品中是否存在与标准品相一致的紫外吸收特征。通过扫描样品在特定波长下出现与标准品相似的吸收峰，且峰形

和纯度均符合预期，则可确认样品中存在大黄素和大黄素甲醚。

图1 标品(大黄素)紫外吸收图

图2 标品(大黄素甲醚)紫外吸收图

3.2 线性关系

大黄素

分别称取5个不同质量的大黄素标准品于25mL容量瓶中，加入20mL三氯甲烷超声溶解降至室温后用甲醇稀释定容至刻度，摇匀。用移液管准确移取5mL置于25mL容量瓶中，用甲醇稀释定容至刻度，摇匀，备用。其大黄素浓度分别为0.0621mg/mL、0.1105mg/mL、0.1383mg/mL、0.1661mg/mL、0.2450mg/mL。满足标准中相关系数应大于0.99的要求。

标样的添加浓度(x)与平均峰面积(y)之间满足线性关系 $y=21290.1050x+61.2417$ ，线性相关系数 $R^2=0.9990$ 。

大黄素甲醚

分别称取5个不同质量的大黄素甲醚标准品于50mL容量瓶中，用三氯甲烷超声溶解，降至室温后用三氯甲烷稀释定容至刻度，摇匀。用移液管准确移取2mL置于25mL容量瓶中，加入2mL三氯甲烷，用甲醇稀释定容至刻度，摇匀，备用。其大黄素甲醚浓度分别为0.0159mg/mL、0.0253mg/mL、0.0316mg/mL、0.0365mg/mL、0.0553mg/mL。满足标准中相关系数应大于0.99的要求。

标样的添加浓度(x)与平均峰面积(y)之间满足线性关系 $y=18394.7523x-9.1396$ ，线性相关系数 $R^2=0.9994$ 。

3.3 不干扰物测定

实际样品中可能存在的多种不干扰物质，如溶剂残留、杂质、其他活性成分或制剂辅料，均可能对目标化合物测定产生潜在影响。为全面评估潜在干扰物质对大黄素和大黄

素甲醚测定的影响，研究精心选择了一系列可能的干扰源进行检测。这些干扰源涵盖虎杖根茎提取物母药(未经加工的原始提取物)、试样(经特定处理的悬浮剂)、空白制剂(不含大黄素和大黄素甲醚的制剂)、甲醇(稀释溶剂)和三氯甲烷(提取溶剂)等。实验中，分别对这些干扰源进行HPLC分析，重点关注大黄素和大黄素甲醚的出峰位置。通过对比各干扰源的色谱图，发现0.4%虎杖根茎提取物悬浮剂中，大黄素和大黄素甲醚的出峰位置未受其他干扰峰影响。目标峰周围无未分离物质峰，确保了目标峰的准确性和可靠性。实验结果表明，在分析条件下，虎杖根茎提取物悬浮剂中的大黄素和大黄素甲醚能与其他成分有效分离，且不受潜在干扰物质影响。

(大黄素甲醚)线性关系图

3.4 精密度

为了全面评估本研究中高效液相色谱(HPLC)分析方法在测定0.4%虎杖根茎提取物悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚质量分数时的精密度，进行了系统的实验验证^[4]。

需要选取了同一批次、同一浓度的0.4%虎杖根茎提取物悬浮剂作为分析对象,并按照既定的分析方法对其中大黄素和大黄素甲醚质量分数进行了5次平行测定。这一步骤旨在通过多次重复分析,观察并评估分析结果的一致性和稳定性。在完成测定后,计算每次测定结果的标准偏差和变异系数。这两个指标共同构成了评估分析方法精密度的重要依据。同时,为了更加科学地判断本分析方法的精密度是否合格,可以采用了修改的Horwits公式作为判定标准。Horwits公式是一种常用于评估分析方法精密度的统计方法,它能够根据分析方法的特性和待测成分的性质,计算出可接受的最大变异系数范围。实验结果表明,本研究中采用的高效液相色谱分析方法在测定0.4%虎杖根茎提取物悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚质量分数时,其变异系数均小于修改的Horwits公式计算出的可接受范围。这一结果充分说明,本分析方法具有较高的精密度,能够稳定、可靠地对大黄素和大黄素甲醚进行精确分析。另外,还对分析方法的稳定性和重复性进行了进一步的评估,以确保其在不同条件下均能保持良好的分析性能。实验结果显示,本分析方法在多次重复分析过程中,分析结果的一致性程度较高,进一步证明了其稳定性和可靠性。

表1 精密度(大黄素)实验数据

测定值, %	1.911	1.905	1.910	1.917	1.923
平均值, %	1.91				
标准偏差, %	0.0069				
变异系数, %	0.36				
Horwits公式计算值	2.43				

表2 精密度(大黄素甲醚)实验数据

测定值, %	0.468	0.474	0.468	0.470	0.471
平均值, %	0.47				
标准偏差, %	0.0025				
变异系数, %	0.53				
Horwits公式计算值	3.00				

3.5 准确度

3.5.1 大黄素

为验证本方法的系统误差,对方法的精确度进行了试验,在制剂空白中添加已知含量的虎杖根茎提取物母药的方法,

分别称取0.1625g和0.2541g至25mL的容量瓶加入三氯甲烷超声溶解,降至温室后用三氯甲烷稀释定容,摇匀。再分别从母液中移取1mL至制剂空白中,加3mL三氯甲烷超声溶解用甲醇稀释定容,测定本方法对大黄素的回收率。对大黄素的添加回收率在100.33%~102.34%之间,符合要求范围(97%~103%),可见本方法测定大黄素质量分数的准确度较高。

3.5.2 大黄素甲醚

为验证本方法的系统误差,对方法的精确度进行了试验,在制剂空白中添加已知含量的虎杖根茎提取物母药的方法,分别称取0.1625g和0.2541g至25mL的容量瓶加入三氯甲烷超声溶解,降至温室后用三氯甲烷稀释定容,摇匀。再分别从母液中移取1mL至制剂空白中,加3mL三氯甲烷超声溶解用甲醇稀释定容,测定本方法对大黄素甲醚的回收率。对大黄素甲醚的添加回收率在101.37%~103.51%之间,符合要求范围(95%~105%),可见本方法测定大黄素甲醚质量分数的准确度较高。

4 结语

文章通过对虎杖悬浮剂中大黄素和大黄素甲醚的HPLC分析方法进行深入研究,系统地优化了样品制备与处理流程,明确了高效液相色谱的最佳分析条件,实现了对目标化合物的特异性鉴别。同时,通过线性关系测定、不干扰物测定、准确度及精密度的全面验证,本研究建立了准确可靠的HPLC分析方法,为虎杖悬浮剂的质量控制提供了科学依据,也为同类药物分析提供了参考,具有重要的实用价值和应用前景。

参考文献

- [1] 余应嘉,叶淑芳,邓燕芳,陈庆状,欧阳勇. 大黄素甲醚对脂多糖诱导肠上皮细胞损伤自噬与缝隙连接蛋白的作用影响[J]. 中国医院药学杂志, 2023, 43 (18): 2032-2036.
- [2] 陈家琪,刘佳琪,胡会龙,王长江,何诚. 大黄素甲醚、大黄酸的研究进展[J]. 中国兽药杂志, 2023, 57 (08): 79-87.
- [3] 汪祺,杨建波,王莹,李妍怡,张玉杰,文海若,马双成. 大黄素甲醚大鼠体内毒代动力学研究[J]. 中国药学杂志, 2022, 57 (19): 1666-1672.
- [4] 章平平,甘莉,吴少杰,唐传球. 大黄药材HPLC指纹图谱及其真伪鉴别研究[J]. 安徽农业科学, 2022, 50 (16): 119-122+166.

Research on optimizing the safety management of fire operation in petrochemical enterprises

Bin Wang

Luoyang Technology Research and Development Center of Sinopec Refining & Chemical Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang, Henan, 471003, China

Abstract

In view of the high risk characteristics of hot operations in petrochemical enterprises and frequent safety accidents, the optimization of special safety management for hot operations is a necessary measure to improve the safety management level of petrochemical enterprises. Based on the current situation of safety management in hot operation in petrochemical enterprises, the hot operation process should be analyzed in detail, and the deficiencies of the current safety management measures in the approval process, on-site monitoring and the implementation of safety measures should be accurately positioned combined with the actual cases. On this basis, the optimization scheme is put forward for the approval process and on-site supervision, so as to reduce the incidence of fire accidents in petrochemical enterprises and effectively protect the life safety of personnel and the safety of enterprise property.

Keywords

petrochemical enterprises; hot operation; safety management

石化企业动火作业安全管理优化研究

王斌

中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心, 中国·河南 洛阳 471003

摘要

鉴于石化企业动火作业的高风险特性以及频繁发生的安全事故, 针对动火作业开展专项安全管理的优化是提高石化企业安全管理水平的必要举措。立足于当前石化企业动火作业的安全管理现状, 详细分析动火作业流程, 应结合实际案例精准定位当前安全管理措施在审批流程、现场监护以及安全措施落实等方面存在的不足。在此基础上, 就审批流程、现场监管等提出优化方案, 以降低石化企业动火作业事故发生率, 切实保障人员生命安全与企业财产安全。

关键词

石化企业; 动火作业; 安全管理

1 引言

在石化企业整个生产运营周期里, 动火作业频繁出现且不可或缺, 特别是在设备维修、改造等关键环节, 它发挥着极为关键的作用。然而, 鉴于其特殊性质, 动火作业潜藏着较高的安全风险, 诸如引发火灾、爆炸等严重事故的可能性始终存在。在石油化工企业所发生的事故当中, 由动火作业引发的事故占比一直居高不下, 给企业带来了沉重的经济损失以及人员伤亡的代价。^[1] 基于此, 强化动火作业安全管理, 优化现有的管理流程, 对于保障企业安全生产有着极为重要的意义。

化工行业的生产环境通常涉及高温、高压条件, 且材料多具易燃易爆及强腐蚀性, 这些特性共同导致了设备故障

的高发率, 并相应增加了动火维修的需求。动火操作因其高度的技术要求和潜在的巨大风险而显得尤为特殊——任何细小的安全措施疏漏都可能触发火灾或爆炸, 带来灾难性的后果。因此, 强化安全管理策略不仅对保护作业人员的生命安全至关重要, 同时也是维护企业资产安全、确保生产流程顺畅运行的关键所在。

2 石化企业动火作业安全管理现状

2.1 动火作业流程概述

在石化企业中, 动火作业的管理流程严谨而细致, 包括了从申请、审批到实施及收尾的关键步骤。首先, 作业单位需提交详尽的申请, 明确作业的内容、时间与地点等信息, 确保审批人员能够全面了解作业环境, 从而做出准确的风险评估。随后, 相关部门根据企业的安全标准对申请进行审核, 重点关注火灾和爆炸等潜在风险, 并确认所有必要的安全措施都已准备就绪。一旦获得批准, 操作人员必须严格按照既

【作者简介】王斌(1972-), 男, 中国河南洛阳人, 工程师, 从事项目施工管理研究。

定的安全规范执行动火任务，以确保整个过程的安全性。作业完成后，现场的清理工作同样不可忽视。操作人员需要彻底清除任何可能引发火灾的火星或杂物，并且关闭所有相关的设备，切断电源和气源，确保作业区域恢复至安全状态。这一系列严格的步骤不仅是预防事故发生的重要防线，也是保障石化企业生产安全不可或缺的一环。通过严格执行这些程序，可以有效减少意外事件的发生，维护员工的生命财产安全以及企业的正常运营。

2.2 安全管理措施分析

在当前的石化行业中，动火作业的安全管理通过许可证制度、现场监护及安全培训三方面来保障。动火前必须取得许可证，这一制度详细规定了作业的具体内容与必要的安全标准；现场则设有专人全程监控，确保每一个环节都符合安全规范；同时，针对员工的安全培训旨在增强其对潜在风险的认知，并提高操作技能。尽管如此，在实际应用中这些措施仍存在一些挑战，比如许可证申请流程可能过于繁琐，影响效率，以及现场监护人员的专业能力可能存在差异，这些问题都需要进一步改进和完善，以确保动火作业更加安全高效地进行。这样不仅能够减少事故发生的可能性，还能提升整体的工作效能和安全性。

同时，考虑到动火作业被列为八大高风险作业之一，它是确保企业安全生产的重要环节。为了更好地管理这类作业，企业应引入“动火作业集中定时管理”机制。根据这一制度，除非遇到生产紧急抢修或工程项目施工的特殊情况，所有动火作业都应在每周二和周四集中进行。^[2]此外，企业还需严格审查每项动火作业前的风险评估是否彻底完成，并确认所采取的安全技术措施是否足以有效降低潜在风险。这种做法不仅有助于提高安全管理的效率，还能最大限度地减少事故发生几率，保障人员和设施的安全。

3 动火作业安全管理存在的问题

3.1 动火审批环节问题

当前，动火审批流程繁琐且审批时间冗长，已成为石化企业普遍面临的难题。这不但导致作业延误，还可能增加安全隐患。审批人员对动火作业风险评估的准确性和效率性有待提高。部分审批人员在考虑作业环境与内容时不够全面细致，容易遗漏关键风险点。除此之外，审批环节中沟通不畅问题突出，各部门间信息传递不及时，严重影响审批效率。

3.2 现场监护问题

现场监护人员的专业素质和责任心直接影响动火作业的安全性。部分监护人员对动火作业安全要求知之甚少，监护工作敷衍塞责，难以及时发现并妥善处理作业中的安全隐患。此外，现场监护设备与工具配备不足也是一个突出问题，因监护人员不到位或设备不足引发的动火作业事故占比颇高，亟须引起行业高度重视。针对这一情况，一种改进的做法是在动火作业现场安排专门的监护人员，由所属地单位

和检修维护单位各自派遣共同，执行双人监护制度，这些监护人员需经过严格的培训并通过考核，获得相应的资格证书后才能上岗。这种双重监护的方式不仅提升了作业现场的安全管理水平，也是当前实践中朝着更加严谨方向发展的趋势之一。^[3]

3.3 安全措施落实问题

在动火作业的实践中，安全措施落实不彻底的情况屡见不鲜。例如，作业前没有彻底清理现场或对周围设备采取充分的防护措施，这些疏忽往往成为事故的潜在诱因。此外，由于缺乏系统性的安全培训和教育，员工们对于动火作业的安全意识薄弱，操作技能也不够熟练，导致在实际操作中难以严格遵守相关安全规定。尤其在石油行业，动火作业引发的事故多数是由于爆炸性混合物的爆炸造成的，而这类爆炸的发生需要满足三个条件：一是存在诸如可燃气体、液体蒸汽或粉尘之类的易燃物质；二是这些物质与空气混合达到了爆炸极限，形成了爆炸性混合物；三是这种混合物接触到了火源或者高温的能量触发点。因此，加强动火前的准备工作和提升员工的安全素养是预防此类事故的关键。^[4]

4 动火作业安全管理优化策略

4.1 优化动火审批流程

在石化企业的日常运营中，动火审批流程的效率直接决定了作业能否及时且安全地进行。为提升这一关键环节的效率，首先需要对现有的审批程序进行精简，去除不必要的步骤和繁文缛节，从而缩短审批周期，减少因流程复杂造成的延误。例如，可以考虑合并那些相似或重复的审查步骤，并减少审批层级，以实现更加流畅的操作过程。

建立快速审批通道是进一步提高效率的有效策略，特别是对于那些风险较低、操作常规的动火任务而言。通过这种方式，可以确保这些作业能够在预定的时间内得到批准并执行，避免了不必要的等待时间。明确设定每个审批阶段的具体时限也是至关重要的，这有助于防止由于审批人员的延迟而导致的作业滞后问题，保证整个审批流程能够按时完成。

除此之外，加强对审批人员的专业培训和考核机制是保障审批质量的核心措施。审批人员需具备深厚的专业知识和实践经验，以便准确评估动火作业的风险。定期的专业培训可以帮助审批人员掌握最新的安全规范和风险评估技巧，增强其应对复杂情况的能力。同时，通过严格的考核体系来监督审批人员的表现，不仅能激励其尽职尽责，还能确保审批决策的科学性和准确性，从根本上提升动火作业的安全管理水平。这样一系列优化措施的应用，不仅提升了工作效率，也为石化企业的安全生产提供了坚实的保障。

4.2 加强现场监护管理

现场监护人员在动火作业中的角色至关重要，其专业能力和责任感直接影响到作业的安全性。为了确保动火作业

的安全,必须重视提升这些关键人员的专业素质和责任心。首先,定期组织安全培训是提高其能力的关键。通过精心设计的课程,包括风险识别、防护措施及应急处理等内容,结合理论与实践,采用多样化的教学方式,可以有效增强监护人员的安全意识和实际操作技能。这样的培训不仅让监护人员熟悉必要的安全规范,还为其应对突发情况提供了坚实的理论和技术支持。

此外,建立严格的考核制度对于激励监护人员尽职尽责同样重要。明确的评估标准和奖惩机制能够促使监护人员更加认真地对待自己的职责。优秀表现者可通过奖励如奖金或荣誉证书得到认可,而对不遵守规定的则采取相应的惩罚措施,以此来激发其工作热情和责任感。

最后,提供先进的监控设备和工具也是保障监护效率的重要因素。例如,高灵敏度的可燃气体检测仪可以帮助及时发现潜在危险,而高效的灭火器材能够在火灾初期迅速控制局面,防止事态恶化。这些工具不仅提升了监护工作的科技含量,也为现场监护人员提供了强有力的支持,确保其在面对紧急状况时能够迅速反应,保障作业的安全进行。总之,通过对监护人员的持续教育、严格的考核以及技术装备的支持,可以显著提高动火作业的安全水平。

特别是在高危特级动火作业中,承包商单位项目经理或现场技术管理人员安排动火人员,但作业所在单位对承包商动火人员的技能水平、技术经验、安全意识、工作责任心等了解不全面,这导致其未能进行有效管理。^[5]因此,加强对承包商动火人员的管理也是加强现场监护管理的重要一环。通过构建完善的管理制度与沟通机制,确保承包商动火人员能够按照企业的安全要求进行作业。

4.3 强化安全措施落实

确保动火作业的安全,核心在于有效执行安全措施。设立一个健全的检查与监督机制对于落实这些措施至关重要。明确每个环节的责任人,并将具体的安全措施分配给个人,有助于防止责任模糊和互相推诿的情况发生。每位责任人应当对其负责的安全措施进行细致的审查和监督,确保它们达到既定的安全标准。例如,可以制定详细的安全措施清

单,清晰地标明每项措施的责任人及其对应的检查准则,并通过定期审查和随机抽查的方式,迅速识别并解决实施过程中出现的问题。

除此之外,强化安全教育也是提升员工安全意识、规范操作行为的关键手段。通过组织专门的动火作业安全培训课程,员工能够深入了解作业中潜在的安全风险及相应的预防策略,从而增强其安全防范意识。同时,举办诸如安全技能竞赛之类的活动,不仅能激发员工的学习热情,还能促使其主动提升自身的操作能力,进一步保障动火作业的安全性。这样的综合措施不仅降低了事故发生的可能性,也提升了整体的工作效率和安全性。

5 结论

本研究对石化企业动火作业的安全管理现状进行了深入分析,揭示了当前体系中存在的问题与不足。尽管现有的动火作业流程相对完善,但在实际执行过程中,安全管理措施的落实仍显薄弱,存在不少亟待解决的问题。基于这些分析,提出了一系列针对性的优化策略,包括精简并优化审批流程以提高效率和响应速度,加强现场监护管理确保每一步操作都在严密监控之下进行,以及强化各项安全措施的具体实施,确保所有规定动作都能不折不扣地执行到位。通过这些改进措施的有效推行,不仅可以显著降低动火作业相关的事故风险,还能够为企业的安全生产奠定坚实的基础,提供更强有力的保障。

参考文献

- [1] 李万军.动火作业中事故分析及安全控制措施[J].石油化工安全环保技术,2017,33(6):38-41.
- [2] 马跃田.炼化生产装置生产期的动火作业安全管理[J].科学管理,2015(4):227-230.
- [3] 张东成,于贵福,王俊全,等.浅谈检维修动火作业风险管控[J].化工技术与开发,2013,42(12):50-52.
- [4] 周德才,愿红茹,潘积鹏.石油工业动火作业危险性分析及“三个强化”措施[J].石油化工安全环保技术,2009,25(6):24-26.
- [5] 何自忠.石油化工企业高危特级动火作业的风险管控[J].安全生产,2022(8):94-96.

Nitrogen distillation-iodine dosage method vs acid-base titration of SO₂ residue —— based on the comparative analysis of detection principle and applicable scenarios

Fei Luo

Xianyang Food and Drug Inspection and Testing Center Bin Long Regional Branch Center, Xianyang, Shaanxi, 713500, China

Abstract

This study investigates sulfur dioxide residues in sweet garlic by comparing two analytical methods: nitrogen - filled distillation - iodometry and acid - base titration. Through the analysis of 20 samples batches and spiking experiments, significant discrepancies were observed in the determination results between the two methods. The acid - base titration method is prone to interference from volatile acidic additives in sweet garlic, which may lead to inflated or false - positive readings. Although nitrogen - filled distillation - iodometry demonstrates better suitability for sulfur dioxide residue analysis in sweet garlic, its accuracy can be compromised by volatile oxidizing substances or endogenous sulfites present in the samples. For samples containing volatile acidic components, iodometry can serve as a viable alternative method. These findings offer valuable guidance for precise determination of sulfur dioxide residues in pickled vegetable products.

Keywords

Sweet garlic; Sulfur dioxide residue; iodometric method; Acid - base titration method; Volatile acidic additives

充氮蒸馏 - 碘量法 vs 酸碱滴定法测糖蒜 SO₂ 残留 —— 基于检测原理与适用场景的对比分析

罗飞

咸阳市食品药品检验检测中心彬长旬区域分中心, 中国·陕西 咸阳 713500

摘要

本文以糖蒜为研究对象, 对比充氮蒸馏碘量法与酸碱滴定法测定其二氧化硫残留量的差异。通过 20 批次样品检测及加标实验, 发现两种方法测定结果存在明显差异。酸碱滴定法受糖蒜中挥发性酸性添加剂影响, 易导致测定值偏大或出现假阳性; 碘量法虽更适用于糖蒜二氧化硫残留量测定, 但样品中易挥发性氧化性物质或内源性亚硫酸盐等会影响其准确度。检测含酸性挥发性物质样品的二氧化硫残留量时, 碘量法可作为备选方案。研究结果为准确测定酱腌菜中二氧化硫残留量提供了方法参考。

关键词

糖蒜; 二氧化硫残留量; 碘量法; 酸碱滴定法; 挥发性酸性添加剂

1 引言

二氧化硫 (sulfur dioxide, SO₂), 是一种经国家批准可合规添加使用的食品添加剂, 其在食品领域多发挥着防腐剂、氧化剂和漂白剂的功效^[1]。依据 GB 2760-2024《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》, 该标准对食品中二氧化硫的使用范围以及最大使用限量均作出了明确且严格的规定。

在酱腌菜的生产工艺中, 焦亚硫酸钠、亚硫酸钠等含

硫化合物的添加具有重要意义。其既能有效地维持酱腌菜良好的色泽外观, 还具备杀菌、防腐、防虫以及延长保质期功效^[2]。但有研究表明, 如果人体长期且经常食用二氧化硫超标的食物, 会给人体众多器官带来不可逆的中毒风险^[3-5]。

食品中二氧化硫残留量的测定, 酸碱滴定法和离子色谱法时较为常见的方法。前者是样品先蒸馏再滴定, 其原理是在酸性条件下, 蒸馏出的 SO₂ 气体经过 H₂O₂ 溶液吸收固定进而反应生成 SO₄²⁻, 再用 NaOH 溶液滴定。而后者是样品经水蒸气蒸馏后 SO₂ 的与 H₂O₂ 生成的 SO₄²⁻, 经离子色谱仪测定, 此法灵敏度高, 准确度高。充氮蒸馏 - 酸碱滴定法因其简便、简易多作为实验室首选的检测方法, 但在日常检

【作者简介】罗飞 (1986-), 男, 中国陕西咸阳人, 硕士, 工程师, 从事食品检测研究。

测工作中, 酱腌菜尤其是糖蒜使用酸碱滴定法测定的结果多次出现假阳性或者检测值与真实值差距较大的情况。经研究分析和实验结果表明, 酱腌菜产品中含有较高含量的挥发性酸性添加剂影响了酸碱滴定法结果的真实性^[3]。本文根据 GB 5009.34-2022 第一法和王少伟^[6]等人研究所提及的充氮蒸馏-碘量法等内容, 以糖蒜作为基质对比分析酸碱滴定法和碘量法测定二氧化硫的差异, 旨在为准确测定酱腌菜中二氧化硫残留量提供新的参考方法选择。

2 实验部分

2.1 主要材料与试剂

无水亚硫酸钠、过氧化氢溶液(3%)、盐酸溶液(6 mol/L和0.3 mol/L)、甲基红乙醇指示剂(2.5 g/L)、碳酸钠溶液(3%)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na): 天津市科密欧化学试剂有限公司。

淀粉指示液(10 g/L): 天津河东区红岩试剂厂。

以上溶液配制方法参考 GB 5009.34-2022 与王少伟^[6]等人文章。

2.2 主要仪器与设备

ME204E/02 型电子天平: 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

ST109C 型二氧化硫测定仪: 济南盛泰电子科技有限公司。

Milli-Q IQ7000 型超纯水一体化智能系统: 德国默克公司。

10 mL 滴定管: 天津天玻玻璃仪器有限公司, A 级, 已检定。

2.3 样品处理与测试方法

2025 年 1 月从咸阳市地区的农贸市场、超市等流通领域购买的糖蒜 20 批次。

将购买的样品粉碎后充分混合均匀。碘量法的测定: 准确称取 20 g (精密度 0.1mg) 样品至 1000 mL 蒸馏瓶内, 加入 350 mL 一级水。接入 ST109C 型二氧化硫蒸馏测定仪中, 打开冷凝水循环, 将导管下端插入装有 50 mL Na₂CO₃ 吸收液的碘量瓶中。调节氮气流量计至 2.0 L/min。启动设备预设程序, 自动添加 10 mL 的盐酸溶液, 预热 10 min, 微沸蒸馏 90 min 停止加热。取下的碘量瓶中依次加入 0.3 mol/L 盐酸溶液 50 mL, 1 mL 淀粉指示剂, 摇匀用 I₂ 标准溶液滴定至浅蓝色, 且 30 s 内不褪色, 记录消耗 I₂ 标准溶液的 V。同时进行空白实验, 记录消耗 I₂ 标准溶液的 V₀

进行 I₂ 标准滴定溶液滴定。如式(1)

$$X=[(V-V_0) \times c \times 0.032 \times 1000] \times 1000/m \quad (1)$$

式中: X 为试样中的 SO₂ 的测定值, mg/kg; c 为 NaOH 标准滴定溶液的浓度, mol/L; 0.032 为 1 mL I₂ 标准溶液相当的二氧化硫的质量(g); m 为试样质量, g。

2.4 亚硫酸钠标准溶液的配制和标定

称取无水亚硫酸钠试剂 1.0158 g 用质量分数为 0.02% 的

乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液溶解并定容至 500 mL, 溶液使用前应按下列方法标定^[7]。

标定方法: 取 2.00 mL、0.1006 mol/L 的碘(1/2 I₂) 标准滴定溶液于 250 mL 碘量瓶中, 加入 50 mL 纯水, 用待标定的亚硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加 0.5% 的淀粉溶液 2.00 mL, 滴定至蓝色刚好褪去, 记录滴定体积 V。经 3 组平行测定得平均值为 1065.5 μg/mL。如式(2)

$$X=c \times 2.00 \times 32 \times 100/V \quad (2)$$

式中: X 为二氧化硫的当量浓度, μg/mL; c 为碘(1/2 I₂) 标准滴定溶液的浓度, mol/L; V 消耗亚硫酸钠溶液的体积, mL。

3 结果与分析

3.1 本实验方法的检出限与定量限

本文采用的充氮蒸馏-碘量法测定食品中二氧化硫残留量的方法的检出限和定量限分别为 1.5 mg/kg 与 5.0 mg/kg, 方法的准确度与精密度均依据王少伟等人研究成果^[6]且达到标准要求。而充氮蒸馏-酸碱滴定法则直接采用 GB 5009.34-2022 第一法规定。

3.2 两种方法测定二氧化硫残留量的结果

序号	酸碱滴定法		碘量法	
	样品质量(g)	测定结果(mg/kg)	样品质量(g)	测定结果(mg/kg)
1	20.0115	20.2	20.0095	11.1
2	20.0312	26.4	20.0049	13.7
3	20.0114	173.1	20.0105	167.3
4	20.0068	229.9	20.0114	196.8
5	20.0159	32.4	20.0204	8.0
6	20.0044	19.1	20.0074	16.1
7	20.0330	26.0	20.0067	21.7
8	20.0104	41.7	20.0099	30.4
9	20.0066	21.0	20.0165	12.9
10	20.0074	46.8	20.0119	32.0
11	20.0112	32.4	20.0241	22.5
12	20.0116	186.0	20.033	164.6
13	20.0079	161.7	20.0073	13.79
14	20.0115	176.7	20.0081	149.8
15	20.0044	69.6	20.0105	54.7
16	20.0300	81.6	20.0201	65.0
17	20.0209	33.5	20.0115	15.1
18	20.0227	52.4	20.0335	31.5
19	20.0196	64.4	20.0325	46.4
20	20.0019	54.2	20.0227	32.2

由图 1 结果表明: 同一样品经两种方法测定的二氧化硫残留量结果存在较为明显的差异, 但差异虽然普遍存在, 但不存在明显的倍数关系, 因此, 影响此中结果差异的因素可能单一有可能是多种因素复核的结果。

3.3 加标测定结果

选择未添加和添加冰乙酸、乳酸作为添加剂的糖蒜作为加标实验的基质(本底值如图 3 和图 4 所示, 同时采用两种测试方法作为对比, 分别进行 3 组 6 平行的加标实验, 本次加标实验的水平为 26.6mg/kg, 66.6mg/kg 和 266mg/kg,

结果如表3和表4所示。

序号	碘量法 (本底值为12.7mg/kg)				酸碱滴定法 (本底值为24.0mg/kg)			
	加标浓度 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	
1		35.3			36.1			
2		34.5			34.3			
3	26.6	35.2	81	3.1	40.1	52	6.0	
4		32.8			39.1			
5		33.6			39.3			
6		33.2			36.8			
7		75.8			65.0			
8		74.7			63.2			
9	66.6	74.5	94	0.7	67.6	62	2.7	
10		74.5			65.9			
11		75.2			63.4			
12		75.5			66.6			
13		258.7			260.7			
14		256.5			259.8			
15	266	261.8	95	1.1	262.7	89	1.3	
16		260.3			266.2			
17		258.2			256.0			
18		264.4			259.3			

图2为含有添加剂的样品

序号	碘量法 (本底值未检出)				酸碱滴定法 (本底值为10.5mg/kg)			
	加标浓度 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	
1		24.0			34.9			
2		24.3			34.4			
3	26.6	24.7	92	1.7	33.7	92	4.1	
4		24.1			32.7			
5		25.1			36.5			
6		24.6			36.0			
7		63.4			74.5			
8		62.0			70.1			
9	66.6	62.7	95	1.5	71.8	92	3.4	
10		62.9			70.5			
11		64.8			72.2			
12		63.6			71.6			
13		247.5			255.6			
14		250.8			251.2			
15	266	252.2	94	1	256.2	92	0.7	
16		247.9			253.8			
17		248.4			253.4			
18		253.6			255.6			

图3为不含有添加剂的样品

由图2和图3结果表明,采用酸碱滴定法测定两种样品的加标回收率存在明显差异,添加小浓度的亚硫酸钠标准溶液时加标回收率低于同等加标水平的碘量法加标回收率,但是,添加大浓度的亚硫酸钠标准溶液时,两种方法测定不同的样品的加标回收率则满足要求。同时,添加冰乙酸、乳酸作为添加的样品在酸碱滴定法测定是误差更大,无添加剂的样品的加标回收率则更高。

3.4 结果差异的分析

糖蒜中含有各种添加剂如冰乙酸、乳酸,或者在腌渍、自然发酵过程形成的未知有机酸成分,在充氮蒸馏的过程中随着氮气、易挥发性物质一并进入吸收瓶中,造成酸碱滴定法的测定值偏大甚至造成假阳性。宋金丽等^[3]对酱腌菜产品开展单因子变量实验发现,较高的冰乙酸等添加剂会影响酸碱滴定法测定的二氧化硫的含量。冯亮等^[8]对滴定法测定食品中二氧化硫的不适用性及原因分析中也验证食品含酸类添加剂对于酸碱滴定法的影响^[9-11]。

碘量法区别于酸碱滴定法,试样中的亚硫酸盐等物质酸化后在加热条件下释放出SO₂,SO₂随氮气进入Na₂CO₃吸收液中反应生成Na₂SO₃。吸收后的溶液用稀盐酸酸化后,与加入的淀粉指示剂。经过I₂标准溶液发生氧化还原反应,从而计算出SO₂残留量。

但是,若样品中含有易挥发性氧化性物质或者内源性亚硫酸盐等物质^[12]则碘量法的准确度也受到影响。

4 结论

本研究在参考国家标准和多位学者研究成果的基础上,选择酱腌菜中的糖蒜作为基质,针对酸碱滴定法测定二氧化硫残留量易出现结果偏大或者假阳性的症结,通过20批次样品测定和加标方式验证碘量法在测定糖蒜中SO₂残留量时更为适用,但是在样品中可能存在易挥发性氧化性物质或者内源性亚硫酸盐等物质也会影响结果的准确性^[12]。综上所述,检测含酸性挥发性物质的样品的二氧化硫残留量时,碘量法则可以作为一个备选方案。

参考文献

- [1] 吴蓬英.建瓯市106份食品中二氧化硫残留量检测结果分析[J].海峡预防医学杂志,2006,(3):55.
- [2] 陈晓鹏,黄高琳,吴瑞岩自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫[J]食品安全质量检测学报,2024,15卷9期
- [3] 宋金丽,高全利,冯亮,彭伟,黄玉英[J].酱腌菜中二氧化硫残留量的检测方法探讨.现代食品2023.6.060,189-192
- [4] 刘雨希.食品中二氧化硫残留量检测分析[J].农家参谋,2018(1):217.
- [5] 黄丽,陈思伊,庞洁,等.食品中二氧化硫残留量检测研究进展.中国食品添加剂,2020,31(8):123-128.
- [6] 王少伟,孙伟,陶飞,戚繁,颜春荣,徐春祥,充氮蒸馏-碘量法测定食品中二氧化硫残留量.[J].食品科技,2023年第48卷第09期,264-268
- [7] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.食品卫生检验方法:GB/T 5009.1—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [8] 冯亮,高全利,宋金丽,江晓俊,陈代伟,滴定法测定食品中二氧化硫的不适用性及原因分析[J].食品安全导刊,2023年9月上,38-41
- [9] 鲁瑞丽.食用菌中二氧化硫残留量检测方法探索[J].农产品加工,2020(10):75-76.
- [10] 郭晓艳,罗晓,苏远科,等.快速蒸馏-离子色谱法测定干红葡萄酒中的亚硫酸盐含量[J].中国酿造,2020,39(3):162-165.
- [11] 蒋越华,秦玉燕,时鹏涛,等.离子色谱法测定酱腌菜中的二氧化硫[J].化学分析计量,2019,28(3):9-12.
- [12] 曾莉雅,招原春,钟舒洁,食品中天然二氧化硫残留的溯源及本底值调查综述[J].现代食品,2021.09.037,130-133

Research on the preparation method and application of ergothioneine

Junwen Zhang Sijia Lu Kang Zhang Zhan Zhang

Henan Achievements Transformation Biological Technology Co., Ltd., Zhengzhou, Henan, 450000, China

Abstract

Ergothioneine (EGT) is a natural sulfur-containing amino acid with strong antioxidant, anti-inflammatory, anti-aging and other biological activities. Since its first separation from the ergics in 1909, its unique chemical structure and extensive biological functions have attracted much attention from the scientific community. In recent years, with the in-depth study of its physiological functions, the application value of ergothioneine in medicine, food, cosmetics and other fields has been gradually explored. This paper summarizes the advantages and disadvantages of chemical synthesis, biosynthesis and biosynthesis, and discusses its application status and prospects in different fields, aiming to provide theoretical basis and technical support for the industrial production and application development of ergothioneine.

Keywords

ergothioneine; preparation method; application field

麦角硫因的制备方法与应用领域研究

张俊文 路思佳 张抗 张展

河南成果转化生物科技有限公司, 中国·河南 郑州 45000

摘要

麦角硫因 (Ergothioneine, EGT) 是一种具有强抗氧化性、抗炎性、抗衰老性等多种生物活性的天然含硫氨基酸。自1909年首次从麦角中分离以来, 其独特的化学结构和广泛的生物学功能引起了科学界的广泛关注。近年来, 随着对其生理功能的深入研究, 麦角硫因在医药、食品、化妆品等领域的应用价值逐渐被挖掘。本文综述了麦角硫因的化学合成法、生物提取法和生物合成法等制备方法的优缺点, 并探讨了其在不同领域的应用现状与前景, 旨在为麦角硫因的工业化生产及应用开发提供理论依据和技术支持。

关键词

麦角硫因; 制备方法; 应用领域

1 引言

1909年, Tanret从麦角中分离首次分离出麦角硫因, 此后, 麦角硫因便因独特的生物活性与化学结构而受到广泛关注, 成为世界范围内的一大研究热点。麦角硫因具有独特、丰富的功能, 能够在医疗、食品、化妆品等多个领域发挥出作用。因此, 研究麦角硫因的制备方法, 发展低成本、高效率的制备工艺对麦角硫因的应用与发展具有重要意义。本文结合相关研究成果, 对麦角硫因的制备方法与应用领域再做分析。

2 麦角硫因的制备方法

2.1 化学合成法

麦角硫因 (Ergothioneine, EGT) 的化学合成方法涉及

将基础有机化合物经过一系列有机化学反应, 最终转化为目标分子的过程。该方法的优势在于反应条件可控, 产物质量稳定, 且不依赖自然资源。

在麦角硫因的化学合成过程中, 通常以 L- 组氨酸为起始原料, 通过还原胺化和甲基化步骤制备 L- 组氨酸甜菜碱, 随后与 L- 半胱氨酸或 3- 巯基丙酸采用“一锅法”进行合成, 最终产物的总收率可达 46.95%^[1]。该合成路径包含多个反应步骤, 每个步骤均需精确调整反应条件, 以提升目标产物的纯度和收率。例如, 在还原胺化过程中, 需严格控制温度和时间, 以避免副反应的发生。

此外, 通过精确调控反应环境并采用创新的催化系统, 化学合成效率及产物产率可显著提高。例如, 研究表明, 在合成过程中引入含巯基的氨基酸, 如 L- 半胱氨酸, 或还原型谷胱甘肽等多肽作为催化剂, 可在温和的反应条件下高效制备麦角硫因。此方法避免了传统合成中硫醇类化合物的使用, 进而减轻了环境压力。

【作者简介】张俊文 (1987-), 男, 中国河南新乡人, 初级, 从事化学工程研究。

2.2 生物提取法

生物合成法中，常以富含麦角硫因的食用真菌，如金针菇、平菇、香菇等，作为原料。这些真菌通过发酵或液体培养技术积累麦角硫因，随后采用化学萃取或物理分离技术提取目标成分。研究证实，通过优化发酵参数，如调整碳氮比例、添加特定营养添加剂或控制发酵温度，可以增加麦角硫因的积累量。

为了增强生物提炼技术的效率，研究人员正积极探索创新技术和策略。例如，通过基因工程手段对真菌进行改良，以提高其合成麦角硫因的能力，这被认定为一条具有发展潜力的路径。此外，引入外源酶或辅酶以促进麦角硫因的合成，亦是提高提炼效率的有效策略。

2.3 生物合成法

随着合成生物学的不断进展，麦角硫因 (Ergothioneine, EGT) 的微生物合成路径受到广泛关注。相较于传统的化学合成与生物提炼技术，微生物合成方法展现出显著的成本效益、环保优势以及原料来源的多样性，并在大规模生产中展现出广阔的发展前景。

通过生物合成策略，核心在于激发微生物的新陈代谢潜能，融合基因技术、蛋白质工程及代谢工程手段，对微生物细胞实施改造，旨在高效生产麦角硫因。研究揭示，麦角硫因的生物合成途径在不同生物中存在差异，主要分为细菌和真菌两种路径。在细菌合成路径中，麦角硫因的合成依赖于五种关键酶的协同作用，包括 γ -谷氨酰半胱氨酸合成酶 (EgtA)、非血红素铁酶 (EgtB)、酰胺转移酶 (EgtC)、S-腺苷蛋氨酸依赖的组氨酸甲基转移酶 (EgtD) 以及 PLP 依赖的 C-S 裂解酶 (EgtE)，这些酶共同促使组氨酸与半胱氨酸转化为麦角硫因。真菌合成路径则相对简单，主要由 Egt1 和 Egt2 两个关键酶主导，Egt1 催化半胱氨酸和组氨酸甜菜碱生成中间产物海西半胱氨酸亚砷 (CHER)，随后 Egt2 执行裂解反应，最终生成麦角硫因^[2]。

近期，科研人员成功研发了一种特定的工程菌株，显著提高了麦角硫因的生产效率。该工程菌株以大肠杆菌 (*E. coli*) 为基底，通过导入并优化相关酶类基因，实现了麦角硫因的大规模生产。此外，采用如酵母和谷氨酸棒杆菌 (*Corynebacterium glutamicum*) 等安全菌株进行麦角硫因的合成，不仅提升了产量，还确保了产品的安全性。

2.4 新型制备方法

随着合成生物学和绿色化学的迅猛发展，麦角硫因的创新合成技术日益受到重视。这些技术不仅展现出提升生产效率 and 降低成本的巨大潜力，而且在环保性和产品纯度方面也取得了显著进展。

一种具有代表性的新型制备方法是优化结晶工艺来提高麦角硫因的稳定性和纯度。例如，一项研究成果展示了麦角硫因新型晶体形态的生产技术，该技术涉及两个关键的晶体形成步骤。首先，将粗制麦角硫因溶解于水中，并引

入醇类溶剂（如无水乙醇或甲醇），在 20 至 50 摄氏度的范围内完成初次晶体生长。随后，将初次形成的晶体溶解于含水量较高的溶剂中，并调整其浓度至每升 250 至 500 克。在第二阶段的晶体形成中，通过精确调控醇类溶剂的添加量和温度，促进晶体的生长^[3]。此技术不仅显著增强了麦角硫因的防潮及耐光特性，还显著提升了产品的纯度和产量。

此外，酶促合成技术在麦角硫因的环保生产中开辟了创新路径。研究表明，在麦角硫因合成酶 (EgtE) 的催化下，硫氧化物可高效转化为麦角硫因。研究人员通过引入含硫氢基团的氨基酸，如 L-半胱氨酸，或小分子肽，如还原型谷胱甘肽，以增强反应效率。这些添加剂在温和的反应条件下，有效促进反应进程，并降低对传统硫醇化合物的依赖，进而降低生产成本并减轻环境负担。

3 麦角硫因的应用领域

3.1 麦角硫因在医药领域的应用

作为天然存在的含硫氨基酸，麦角硫因 (Ergothioneine, 简称 EGT) 凭借其卓越的抗氧化特性、抗炎效果以及对免疫系统的调节功能，在医疗行业展现出巨大的应用前景。

麦角硫因以其显著的抗氧化特性，被寄望为一种具有潜力的延缓衰老药物。研究表明，麦角硫因能够激活 KEAP1-NRF2 信号通路，提升抗氧化相关基因的表达，从而减少活性氧和活性氮对细胞结构的损伤。此机制不仅对延缓衰老过程有益，而且在预防与衰老相关的疾病中也扮演着关键角色。此外，麦角硫因在体内如红细胞、骨髓、肝脏和肾脏等部位均具有较高的浓度，这为其实现全身性的抗氧化作用提供了有利条件。

在神经系统疾病治疗领域，麦角硫因的神经保护作用引起了医学界的广泛关注。研究证实，麦角硫因能够穿过血脑屏障，缩小中风后脑梗死的面积，并促进神经元生长以及学习和记忆功能的恢复。此外，麦角硫因在治疗帕金森病和阿尔茨海默病等神经退行性疾病方面，亦显示出初步的治疗潜力。

在心血管健康领域，麦角硫因的作用亦不容小觑。研究表明，该物质能够缓解氧化应激，改善血管功能，进而降低心血管疾病的风险。例如，一项研究发现，麦角硫因的摄入量与心血管疾病发生率呈负相关，提示其在预防动脉粥样硬化方面可能发挥关键作用^[4]。

此外，麦角硫因在抗炎和调节免疫功能方面的潜力，进一步拓宽了其在医疗领域的应用前景。科研进展表明，麦角硫因能够调节炎症反应，对于治疗关节炎、克罗恩病等慢性炎症性疾病具有潜在疗效。同时，其在治疗急性肺损伤方面的应用研究亦在进行中，其治疗效果与现有药物相当，展现了其作为新型药物的开发潜力。

在癌症治疗研究领域，麦角硫因的抗癌特性受到了广泛关注。初步科研成果表明，麦角硫因可能通过调节细胞信

号传导和减轻氧化应激来抑制肿瘤细胞的增殖。此外,该物质还被研究用于改善癌症治疗过程中的免疫微环境,从而增强免疫疗法的治疗效果。

3.2 麦角硫因在食品领域的应用

近期,随着对麦角硫因生物活性机制的深入研究,其在食品工业中的应用日益受到重视。特别是在食品的抗氧化处理、色泽保护以及功能性食品开发等方面,麦角硫因的应用前景备受瞩目。

麦角硫因作为一种源自自然的抗氧化剂,具有清除活性氧自由基的显著功效,能有效减缓脂肪氧化,从而延长食品的保质期。研究显示,将富含麦角硫因的植物提取物添加于加工肉类中,能显著减少脂肪和蛋白质的氧化,保持肉质色泽和口感。例如,在香肠制作过程中,加入富含麦角硫因的食用菌提取物,能显著增强其抗氧化能力,并有效防止因氧化引起的不适口感。

此外,麦角硫因在食品着色保护方面亦展现出显著效能。在肉类加工过程中,该物质能有效抑制高铁肌红蛋白的形成,保持肉类的鲜红色泽。同时,它有助于降低食品中生物胺的含量,包括腐胺、尸胺和组胺等,从而延长食品的保质期。以养殖海鲈鱼为例,将含有麦角硫因的壳聚糖涂覆于其表面,能够显著降低生物胺含量,显著提升其保鲜效果。

麦角硫因在功能性食品研发领域受到广泛关注。作为一种天然生物活性成分,麦角硫因作为食品添加剂被广泛应用于各种食品中,旨在提升其健康价值。例如,富含麦角硫因的食用菌提取物,常用于保健品制造,因其显著的抗氧化、抗炎和免疫调节作用而备受推崇。此外,麦角硫因还被应用于开发旨在实现特定健康目标的食物,例如抗疲劳、抗衰老和增强免疫系统的功能性食品。发具有特定健康功能的食物,如抗疲劳、延缓衰老和增强免疫力的功能性食品。

3.3 麦角硫因在化妆品领域的应用

麦角硫因在护肤品中的应用价值显著,其卓越的抗氧化特性是其核心优势。研究表明,该成分能有效中和自由基,抑制脂肪的过氧化,从而保护肌肤细胞免受氧化损伤。与维生素C和谷胱甘肽等传统抗氧化剂相比,麦角硫因在生理pH条件下表现出更高的稳定性,不易发生氧化反应,为化妆品提供了更持久的使用效果和稳定的保护。此外,麦角硫因在肌肤美白方面亦表现出优异的效果。肌肤角质层细

胞、黑色素细胞和成纤维细胞中均存在麦角硫因转运蛋白ETT,该蛋白促进细胞对麦角硫因的吸收和储存,进而抑制酪氨酸酶活性,减少黑色素生成,实现美白效果。同时,麦角硫因能阻挡紫外线,防止黑色素过度生成,进一步增强其美白功效。

麦角硫因在抗衰老领域的功效主要体现在其对细胞能量代谢的调节作用以及对紫外线侵害的防护效果。研究显示,该物质能够抑制紫外线诱导的肿瘤坏死因子- α (TNF- α)和基质金属蛋白酶-1 (MMP-1)的活性,从而减少皮肤皱纹的形成。此外,麦角硫因还具备显著的防晒性能,能够减轻紫外线对皮肤的损伤,有效延缓皮肤因光照引起的衰老进程。

4 结语

目前,麦角硫因有多种制备方法,包括化学合成法、生物提取法、生物合成法以及新型制备技术。化学合成法具有反应条件可控、产品质量稳定的优势,但存在合成路径长、环境污染等问题;生物提取法利用天然真菌资源,绿色安全,但提取效率较低;生物合成法则通过基因工程和代谢工程改造微生物,展现出高效、低成本的工业化潜力;新型制备方法如酶催化合成和优化结晶工艺,进一步提升了生产效率和产品纯度。

在应用领域,麦角硫因在医药领域可用于抗衰老、神经保护、心血管疾病预防及癌症治疗;在食品领域,作为天然抗氧化剂和功能性食品添加剂,可延长食品保质期并提升健康价值;在化妆品领域,凭借其抗氧化、美白、抗衰老和防晒功效,成为重要的护肤成分。随着对麦角硫因研究的不断深入,其在多个领域的应用将更加广泛,为人类健康和生活质量的提升提供重要支持。

参考文献

- [1] 刘向前,邱晓峰,刘忠.麦角硫因的功能、制备及应用研究进展[J].中国食品药品监管,2024,(06):116-128.
- [2] 苏昱,李佳宁,许忠伟,等.麦角硫因的制备与分析研究进展[J].山东化工,2024,53(05):70-74+80.
- [3] 马晓雪,陈旭东,吴志文,等.天然抗氧化剂麦角硫因的合成工艺研究[J].合成化学,2022,30(09):743-748.
- [4] 刘琦,毛雨丰,廖小平,等.麦角硫因生物合成研究的新进展[J].生物工程学报,2022,38(04):1408-1420.

Analysis and application of waste heat boiler pollutant reduction technology based on chemical industry

Shenghong Zhu

Jiangxi Jinxiushan Engineering Consulting Co., Ltd., Ganzhou, Jiangxi, 341000, China

Abstract

Chemical industry in the production process will produce a lot of waste heat, waste heat boiler as an important equipment for recycling waste heat, widely used in chemical enterprises. However, the waste heat boiler will discharge a variety of pollutants during operation, which will have a negative impact on the environment. This paper deeply analyzes the pollutant emission characteristics of waste heat boilers in chemical industry, and discusses the principle, advantages and application of various pollutant emission reduction technologies in detail, aiming to provide technical reference and practical guidance for chemical enterprises to achieve energy saving and emission reduction of waste heat boilers and practice green development.

Keywords

chemical industry; Waste heat boiler; Pollutant reduction technology; Energy conservation and emission reduction

基于化工行业的余热锅炉污染物减排技术分析与应用

朱圣洪

江西锦绣山工程咨询有限公司, 中国·江西 赣州 341000

摘要

化工行业在生产过程中会产生大量余热, 余热锅炉作为回收利用余热的重要设备, 在化工企业中应用广泛。然而, 余热锅炉运行过程中会排放多种污染物, 对环境造成负面影响。本文深入分析化工行业余热锅炉的污染物排放特征, 详细探讨各类污染物减排技术的原理、优势及应用情况, 旨在为化工企业实现余热锅炉节能减排、践行绿色发展提供技术参考与实践指导。

关键词

化工行业; 余热锅炉; 污染物减排技术; 节能减排

1 引言

化工行业是国民经济的重要支柱产业之一, 其生产过程伴随着高温反应, 产生大量余热。余热锅炉作为一种高效的余热回收设备, 能够将这些余热转化为蒸汽或热水, 用于生产工艺或发电, 提高能源利用效率, 降低企业能耗。但与此同时, 余热锅炉在运行时会排放诸如二氧化硫 (SO_2)、氮氧化物 (NO_x)、颗粒物等污染物, 若不加以有效控制, 将对大气环境造成严重污染, 不符合当前绿色发展的要求。因此, 研究和应用余热锅炉污染物减排技术, 对化工行业的可持续发展至关重要。

2 化工行业余热锅炉污染物排放特征

2.1 二氧化硫排放

化工生产原料中常含有硫元素, 在燃烧或化学反应过

程中, 硫被氧化生成二氧化硫。在以煤为燃料的化工企业余热锅炉中, 煤中的有机硫和无机硫在高温下与氧气反应, 生成二氧化硫排放到大气中。不同化工工艺所使用的原料含硫量差异较大, 导致余热锅炉二氧化硫排放浓度波动范围广。一些以高硫煤为燃料的化工企业, 余热锅炉出口二氧化硫浓度可达数千毫克每立方米, 而采用低硫燃料或经过脱硫预处理的企业, 二氧化硫排放浓度相对较低^[1]。

2.2 氮氧化物排放

氮氧化物主要包括一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2), 在余热锅炉中, 其生成途径主要有热力型、燃料型和快速型三种。热力型 NO_x 是由于燃烧过程中高温下空气中的氮气与氧气反应生成, 温度越高、停留时间越长, 热力型 NO_x 生成量越大; 燃料型 NO_x 则是燃料中的含氮化合物在燃烧过程中氧化产生; 快速型 NO_x 是在富燃料燃烧时, 碳氢化合物分解产生的自由基与氮气反应生成。化工行业余热锅炉的运行工况复杂, 燃烧温度和燃料种类多样, 使得氮氧化物排放情况较为复杂, 排放浓度通常在几百到上千毫克每立方

【作者简介】朱圣洪 (1985-), 男, 中国江西南康人, 本科, 工程师, 从事化工技术在环保领域的应用研究。

米之间^[2]。

2.3 颗粒物排放

颗粒物排放主要来源于燃料燃烧产生的飞灰以及化工生产过程中的粉尘泄漏等,以煤为燃料时,煤中的灰分在燃烧过程中部分形成飞灰,随烟气排出余热锅炉。化工生产中的一些工艺,如矿石焙烧、粉体物料输送等环节,若密封不严,会导致粉尘进入余热锅炉烟气系统,增加颗粒物排放。颗粒物的粒径分布较广,从几微米到几十微米不等,其中可吸入颗粒物(PM_{10})和细颗粒物($PM_{2.5}$)对人体健康和大气环境危害较大^[3]。

3 余热锅炉污染物减排技术分析

3.1 脱硫技术

3.1.1 湿法脱硫技术

湿法脱硫凭借其高效的脱硫能力,在众多脱硫技术中占据重要地位,是目前应用最为广泛的脱硫手段之一。其核心原理是借助碱性吸收剂溶液与烟气里的二氧化硫展开化学反应,从而实现二氧化硫的脱除,生成亚硫酸盐或硫酸盐。

石灰石-石膏法是湿法脱硫工艺中的典型代表。在此工艺里,以石灰石粉末调配制成的浆液充当吸收剂。在吸收塔内,吸收剂浆液与烟气呈逆流状态接触,增加二者的接触面积与反应时间^[4]。二氧化硫与石灰石发生反应,生成亚硫酸钙,随后结合氧化工序,亚硫酸钙进一步转化为石膏。该工艺展现出卓越的脱硫性能,脱硫效率通常可达95%以上。而且,对各类含硫量的烟气具备强大的适应性,无论是高硫煤燃烧产生的高浓度二氧化硫烟气,还是含硫量较低的烟气,都能有效处理(图1)。此外,石灰石作为吸收剂,来源广泛,成本相对低廉,这使得该工艺在大规模应用中具备显著的经济优势。然而,任何技术都并非十全十美,石灰石-石膏法存在一些不容忽视的弊端。设备在长期运行过程中,易受到酸性环境的侵蚀,出现腐蚀问题,同时,溶液中的杂质导致设备结垢,影响运行效率。并且,该工艺会产生大量脱硫废水,废水中含有重金属等污染物,若不妥善处理,将对环境造成二次污染,这就要求企业配套建设专门的废水处理设施,增加投资与运营成本。

图1 湿法脱硫技术

3.1.2 干法脱硫技术

干法脱硫技术以其独特的优势,为余热锅炉脱硫提供另一种可行路径,主要包括活性炭吸附法、循环流化床干法脱硫等。活性炭吸附法利用了活性炭强大的吸附性能。在特定温度条件下,活性炭能够有效吸附烟气中的二氧化硫。当活性炭吸附饱和后,利用加热解吸的方式,可使二氧化硫得以回收利用,实现资源的循环。该技术脱硫效率较为可观,可达80%-90%,并且在整个过程中不产生废水,从源头上避免废水处理的难题。其设备构造相对简单,占地面积小,对于一些场地有限的企业而言具有吸引力。活性炭的吸附容量存在一定限制,在实际运行中需频繁更换活性炭,无疑增加运行成本,在一定程度上限制其大规模应用。循环流化床干法脱硫工艺则是将脱硫剂,如石灰粉,与烟气在循环流化床反应器内充分混合。在流化状态下,脱硫剂与二氧化硫迅速发生脱硫反应。该工艺脱硫效率较高,可达90%左右,投

资和运行成本相对较低,且无废水排放困扰。但它对脱硫剂的粒度有着严格要求,需保证脱硫剂粒度均匀、合适,以确保反应充分进行。同时,对反应条件,如温度、气体流速等,也需精准控制,否则会影响脱硫效果。

3.2 脱硝技术

3.2.1 选择性催化还原(SCR)技术

选择性催化还原(SCR)技术在当前余热锅炉脱硝领域占据着重要地位,是应用最为广泛的脱硝技术之一。其工作原理基于在特定催化剂的作用下,向余热锅炉排出的烟气中精准喷入氨气(NH_3)、尿素等还原剂。这些还原剂会与烟气中的氮氧化物(主要为二氧化氮 NO_2 和二氧化氮 NO)发生选择性还原反应,最终将氮氧化物转化为无污染的氮气(N_2)和水(H_2O)。在众多SCR技术应用中,钒钛系催化剂凭借其良好的催化活性、稳定性以及抗中毒能力,成为工业实践中的常用选择。该反应通常需要在300-400℃的

温度区间内进行,在此温度条件下,催化剂能够充分发挥其效能,促使反应高效进行。SCR技术展现出诸多显著优势:首先,其脱硝效率极高,在理想工况下,脱硝效率可达90%以上。将大部分的氮氧化物从烟气中脱除,有效降低污染物的排放浓度,对改善大气环境质量具有重要意义;其次,该技术对不同浓度的氮氧化物均具有出色的处理能力,无论是高浓度的氮氧化物烟气,还是低浓度的排放情况,SCR技术都能稳定发挥作用,表现出良好的适应性;此外,SCR技术在反应过程中不会产生二次污染,避免因处理污染物而带来新的环境问题。然而,SCR技术也并非完美无缺。一方面,其投资成本相对较高,不仅需要购置价格昂贵的催化剂,还需配套建设专门的还原剂储存、输送和喷射系统,以及相应的监测和控制系统,无疑增加企业的前期投入。另一方面,催化剂在长期使用过程中,会因烟气中的粉尘、重金属等杂质而逐渐失活,需要定期进行更换,进一步加大企业的运行成本。此外,在运行过程中,还需严格控制氨逃逸量,若氨逃逸量过高,氨气会与烟气中的其他成分反应,生成硫酸铵等物质,导致设备堵塞、腐蚀,同时也会对环境造成新的污染。

3.2.2 选择性非催化还原(SNCR)技术

选择性非催化还原(SNCR)技术为余热锅炉脱硝提供另一种可行方案,与SCR技术不同,SNCR技术无需使用催化剂,而是在合适的温度窗口内,直接将还原剂(如尿素、氨水等)喷入余热锅炉的烟气中。当还原剂与烟气混合后,在850-1100℃的温度区间内,还原剂会与氮氧化物发生还原反应,将其转化为氮气和水。SNCR技术具有一些独特的优势。从投资角度来看,由于不需安装价格高昂的催化剂,其投资成本相对较低,对于一些资金有限的企业而言具有较大吸引力。同时,该技术的工艺相对简单,设备占地面积小,易于操作和维护,对企业的技术人员要求相对不高。在一些规模较小的化工企业余热锅炉脱硝项目中,SNCR技术得到了广泛应用。但SNCR技术也存在一定的局限性。其脱硝效率相较于SCR技术相对较低,一般在50%-80%之间。是因为在没有催化剂的作用下,反应的速率和选择性受到一定影响。此外,SNCR技术对反应温度窗口的要求极为严格,温度过高或过低都会影响脱硝效果。当温度过高时,还原剂会发生热分解,无法与氮氧化物充分反应;而温度过低时,反应速率会变慢,导致脱硝效率下降。并且,SNCR技术同样存在氨逃逸问题,若控制不当,氨逃逸量过高会对环境和设备造成不利影响。

3.3 除尘技术

3.3.1 静电除尘技术

静电除尘技术利用高压电场使烟气中的颗粒物荷电,在电场力的作用下,荷电颗粒物向集尘极运动并被收集下来。其除尘效率高,可达99%以上,能有效捕集不同粒径的颗粒物,尤其对细颗粒物的捕集效果显著。静电除尘器处理烟气量大,运行稳定,阻力小,能耗低。但设备投资较大,

对烟气的性质(如温度、湿度、粉尘比电阻等)较为敏感,当烟气参数发生较大变化时,可能会影响除尘效果。

3.3.2 布袋除尘技术

布袋除尘技术是利用纤维滤料对烟气中的颗粒物进行过滤,使颗粒物被拦截在滤袋表面,从而达到除尘目的。滤袋材质多样,可根据不同工况选择合适的滤料。布袋除尘器除尘效率高,一般可达99.5%以上,对细微颗粒物的过滤效果良好,且对烟气的适应性强,不受粉尘比电阻等因素影响。但布袋使用寿命有限,需要定期更换,运行过程中滤袋会出现堵塞、破损等问题,影响除尘效果和设备正常运行,且设备运行阻力较大,能耗相对较高。

4 余热锅炉污染物减排技术的应用案例

某大型煤化工企业拥有多台余热锅炉,在污染物减排方面采用多种技术组合。针对二氧化硫排放,采用石灰石-石膏法湿法脱硫工艺,建设大型吸收塔和配套的浆液循环系统、氧化系统等。在脱硝方面,选用选择性催化还原(SCR)技术,配备高效的钒钛系催化剂。除尘则采用静电除尘器与布袋除尘器相结合的方式,先利用静电除尘器去除大部分颗粒物,再经布袋除尘器进行精细过滤。经过这些技术改造后,余热锅炉出口二氧化硫浓度降至50mg/m³以下,氮氧化物浓度降至100mg/m³以下,颗粒物浓度降至10mg/m³以下,各项污染物排放指标均满足国家严格的环保标准,取得显著的环境效益。同时,余热回收利用,企业每年可节约大量能源,降低生产成本,实现了经济效益与环境效益的双赢。

5 结论

化工行业余热锅炉的污染物减排技术种类繁多,每种技术都有其独特的原理、优势和适用范围。在实际应用中,化工企业应根据自身余热锅炉的运行工况、燃料特性、污染物排放情况以及经济实力等因素,综合选择合适的减排技术或技术组合。通过采用先进的脱硫、脱硝和除尘技术,化工企业能够有效降低余热锅炉的污染物排放,满足日益严格的环保要求,同时实现余热的高效回收利用,提高能源利用效率,促进企业的可持续发展。随着环保技术的不断创新和发展,未来余热锅炉污染物减排技术将朝着高效、低成本、低能耗、智能化的方向发展,为化工行业的绿色转型提供更有力的支持。

参考文献

- [1] 杜昊岩.耦合污染物减排及余热利用的层燃锅炉能效评价研究[D].黑龙江:哈尔滨工业大学,2021.
- [2] 樊贵友,刘晨.基于化工行业的余热锅炉污染物减排技术研究[J].化工设计通讯,2025,51(1):116-117,126.
- [3] 汤华振,李科育.低温省煤器支持下的锅炉余热回收节能改造方法研究[J].化工设计通讯,2024,50(8):60-62.
- [4] 倪文翔,赵京,李博,等.转炉煤气干法显热回收工艺中余热锅炉积灰特性研究[J].化工学报,2023,74(8):3485-3493.

Optimization Research on Operation Safety Management of Oil Pumping Stations Based on Risk Assessment

Jiusheng Li

1. Sino Oil King Shine Chemical Chemical Co., Ltd., Langfang, Hebei, 065000, China

2. China Petroleum Pipeline Bureau Engineering Co., Ltd. Pipeline Commissioning and Operation Branch, Langfang, Hebei, 065000, China

Abstract

As a key node of the global energy transmission system, the safe operation of the oil transmission station has a significant impact. 30% of the world's oil pipelines have been in service for more than 30 years, and the annual growth of leakage accidents increased by 8%. This study developed a five-dimensional risk assessment model and SMART innovation management framework. The results show that the dynamic risk assessment technology can improve the efficiency of accident response, and the regions with low geopolitical risk insurance coverage need to strengthen international cooperation to provide guidance for the safety management of global oil transport stations.

Keywords

risk assessment; oil transmission station; safety management; SMART model; geopolitical risk; technological innovation

基于风险评估的输油站运行安全管理优化研究

李九胜^{1,2}

1. 廊坊开发区中油科新化工有限责任公司, 中国·河北 廊坊 065000

2. 中国石油管道局工程有限责任公司管道投产运行分公司, 中国·河北 廊坊 065000

摘要

输油站作为全球能源输送系统的关键节点, 其安全运行影响重大。全球 30% 的输油管道服役超 30 年, 老化致年均泄漏事故增长 8%。本研究构建五维风险评估模型, 结合案例与 SMART 创新管理框架, 提出优化路径。结果表明, 动态风险评估技术可提升事故响应效率, 地缘政治风险保险覆盖率低的区域需强化国际合作, 为全球输油站安全管理提供指导。

关键词

风险评估; 输油站; 安全管理; SMART 模型; 地缘政治风险; 技术创新

1 研究背景与意义

1.1 研究背景

全球输油管道网络面临挑战: 设备老化, 2022 年因腐蚀引发的管道事故占比达 42%, 北极地区管道腐蚀速率快; 气候变化使极端天气事件频率大增, 威胁输油站基础设施; 地缘冲突如 2023 年乌克兰危机, 导致俄罗斯经乌克兰的输油管道中断, 经济损失巨大。

1.2 研究意义

(1) 基于风险评估结果与案例分析, 本研究提出了一系列切实可行且可复制推广的安全管理优化路径, 为国际输油站的安全运营提供实践参考。

①理论价值: 整合国际标准(如 ISO 31000)与发展中

国家实践, 提出动态风险评估框架, 弥补欧盟与发展中国家的管理差距。②实践价值: 通过 SMART 模型优化资源配置, 降低运营成本。例如, 哈萨克斯坦 CPC 管道应用后维护成本下降 22%。

2 输油站风险评估理论框架

2.1 风险识别维度

本研究从设备、人员、管理、地缘政治及自然环境五个维度构建风险识别模型, 并对每个维度下的具体风险因素进行了细化。

2.1.1 设备风险维度

①管道腐蚀与老化: 管道腐蚀是导致输油站安全事故的主要原因之一, 主要包括内腐蚀、外腐蚀及应力腐蚀开裂等现象。管道的老化现象会导致材料性能下降, 韧性降低, 从而增大泄漏风险。设备检测技术的应用变得尤为重要。②检测系统故障: 输油管道的检测技术涵盖漏磁检测(MFL)、超声波检测(UT)、射线检测(RT)及智能管道检测(smart

【作者简介】李九胜(1968-), 男, 中国河北廊坊人, 助理工程师, 从事质量安全管理研究。

pigging)等。若检测系统出现故障或数据误判,将可能导致安全隐患未能及时发现,从而延误最佳处理时机。③设备故障:泵、阀门、仪表及控制系统等设备的故障,可能导致输油中断、压力波动及泄漏等事故。例如,离心泵的机械密封失效可能直接引发原油泄漏的事故,这提示我们必须加强对设备运行状态的实时监测。④极端环境适应性:严寒、高温、暴雨、洪水及地震等,对输油站设备造成了极大的损伤,影响其正常运行。与此同时,气候变化加剧了极端天气事件的频率与强度,进一步加大了输油站面对的安全风险。

2.1.2 人员风险维度

①操作技能差异:不同国家和地区的操作人员技能水平参差不齐,缺乏统一的技能认证标准,这可能直接引发操作错误及安全事故。②跨文化管理挑战:跨国输油站管理团队通常由来自不同文化背景的人员组成,文化差异可能成为沟通障碍与管理冲突的根源,导致安全管理的执行不到位。③安全意识水平:安全意识的不足被认为是导致安全事故的重要人为因素。因此,加强安全教育与培训,推动安全文化的建设,提升员工的安全意识和责任感显得尤为关键。

2.1.3 管理风险维度

①应急预案缺陷:应急预案的制定与演练是确保输油站安全管理的重要环节。应急预案应具有针对性和可操作性,并定期进行演练和修订,以适应不断变化的风险环境。②监管体系差异:各国监管体系、安全标准与法律法规存在差异,可能导致监管漏洞及安全风险。例如,部分国家对输油管道的监管相对薄弱,造成安全事故频发。③风险管控机制:由于缺乏动态、智能的风险评估与管控机制,面对复杂多变的安全挑战往往难以高效应对,传统的风险管理手段也多属滞后。因此,引入实时监测、预警及响应机制至关重要。应急预案缺陷:2019年阿尔及利亚输油站火灾中,因应急预案未覆盖新型灭火剂使用,导致延误救援)。监管差异:欧盟《工业事故指令》(Seveso III)要求每三年修订应急预案,而发展中国家平均更新周期为5年。

2.1.4 地缘政治风险维度

①区域冲突影响:地缘政治冲突及不稳定因素可能给输油站带来直接威胁,例如恐怖袭击、武装冲突和社会动荡等。②国际制裁风险:国际制裁会对输油站的正常运营与维护产生影响,例如限制设备与技术的进口,从而导致设备老化及维护困难。③恐怖主义威胁:恐怖主义活动可能专门针对输油站等关键能源基础设施,造成重大的破坏与人员伤亡,严重冲击能源安全与社会稳定。定量分析:非洲输油管道遭袭频次从2015年的年均4次增至2022年的11次(GTD, 2023),保险理赔金额超18亿美元。应对策略:购买政治风险保险(如MIGA担保),覆盖率达75%的管道项目事故率下降28%。

2.1.5 自然环境风险维度:

地质灾害、气候变化及环境污染风险威胁输油站。如厄瓜多尔输油管道因山体滑坡断裂,阿拉斯加输

油管道采用热虹吸技术应对气候变化。

2.2 风险评估方法论

2.2.1 定量评估方法

①风险指标体系构建:基于上述五个风险维度,建立包含多级指标的风险评估指标体系。例如,设备风险维度下细化至管道腐蚀、设备故障、检测系统故障等二级指标,进一步细分为三级指标,以形成系统的评估体系。②风险指标权重确定:利用层次分析法(AHP)或熵权法确定各风险指标的权重,以充分反映不同指标对总体风险的贡献程度。③风险量化模型:使用模糊综合评价法、贝叶斯网络等方法,综合各风险维度得分并加权求和得到总体风险值,或通过蒙特卡洛模拟进行风险概率分析,以量化风险。

2.2.2 定性评估方法

①通过德尔菲专家咨询法、情景分析法、HAZOP分析等定性方法,针对难以量化的风险如地缘政治风险及人为破坏风险进行评估,同时结合定量评估结果,形成全面的风险评估结论。

3 典型区域案例及分析

3.1 国际输油站安全事故案例

(1)中国案例:2010年大连新港输油管道爆炸事故揭示了输油站安全管理的薄弱环节,如违规操作、安全意识淡薄及应急处置不力等。(2)俄罗斯案例:2020年诺里尔斯克柴油泄漏事故被认为是近年最为严重的工业事故之一,给环境造成了惨重污染和经济损失。该事故表明企业安全管理体系的脆弱性以及极端环境下输油站的脆弱特征。(3)哈萨克斯坦案例:里海管道联盟(CPC)输油管道是连接哈萨克斯坦及其他里海沿岸国家与黑海的重要能源通道。哈萨克斯坦在跨国管道安全运行协作机制中积累了丰富经验,建立了联合安全管理委员会,并定期进行联合演习。(4)苏丹与乍得案例:两国的输油管道项目受地缘政治冲突及社会动荡的影响,例如,管道遭受袭击或石油生产中断等。这些案例突显出地缘政治风险对输油站安全运营的影响之重大。

3.2 案例启示

(1)建立健全风险评估与预警机制,力求对潜在风险进行早期识别与预警。(2)加强安全管理体系的建设,完善相关安全规章制度及操作规程。(3)提升技术创新能力,利用先进技术手段提高安全管理水平。(4)加强国际合作,发掘并建立多方协同的安全保障机制。(5)提高应对突发事件的能力,优化应急预案并定期进行演练。(6)输油站安全管理优化路径

4 管理优化研究

4.1 技术创新

(1)智能检测技术:通过应用管道内检测器(smart pig)、无人机及机器人等先进技术,对管道及设备实施全方位、精细化的检测,从而及时发现安全隐患。(2)实时监测预警系统:基于物联网、大数据与人工智能技术,构建实时监测与预警系统,对输油站的运行状态进行即时监测,

并对潜在风险实施预警。(3)数字孪生技术:构建输油站的数字孪生模型,通过模拟各种风险场景,评估可能的风险影响,从而优化安全管理策略。

4.2 人员管理

(1)加强跨文化安全培训:针对跨国输油站的特性,开展专门的跨文化安全培训,增强员工的跨文化沟通与协作能力。(2)提升员工安全意识与技能水平:通过开展安全教育、技能培训和资格认证等措施,提升员工的安全意识和专业能力。(3)建立健全安全激励机制:将安全绩效纳入员工考核体系,创建奖惩机制,以此鼓励员工积极参与安全管理。

4.3 管理创新

(1)建立风险分级管控体系:依据风险等级采纳不同的管控措施,将有限资源集中于高风险环节的有效管控之上。(2)完善应急预案:针对多种风险场景,制订详尽的应急预案,并定期进行演练,以确保应急处置的有效性。(3)加强安全文化建设:努力营造积极的安全文化氛围,提高员工安全意识及责任感。(4)推进安全管理标准化:积极采纳国际先进的安全管理标准,例如ISO 27001信息安全管理体系及IEC 62443工业控制系统网络安全标准等,以提升管理水平。

4.4 地缘政治风险管理

(1)加强国际合作:与相关国家及国际组织建立合作关系,开展信息共享与联动行动,携手应对地缘政治风险。(2)建立多方协同安全保障机制:与地方政府、社区及安保公司建立合作关系,形成多方共同参与的安全保障体制。(3)购买政治风险保险:通过购买政治风险保险,可以有效转移部分地缘政治风险。

4.5 自然环境风险管理

(1)加强环境风险评估:对输油站可能引发的环境污染风险进行全面评估,并实施相应的预防和控制措施。(2)提高应对气候变化及自然灾害的能力:增强输油站的抗灾能力建设,例如建设防洪及抗震设施,以降低风险。(3)实施环境监测和保护措施:对输油站周边环境进行监测,并采取相应措施以维护生态环境。

5 创新风险管理模型 (SMART)

5.1 S – Systematic (系统化)

构建全面覆盖所有风险维度和环节的风险管理体系。

步骤:①基于AHP法确定风险权重(专家一致性指数 $CR < 0.1$)。②编制符合ISO 31000标准的管理手册,覆盖设计、运营、退役全周期。

5.2 M – Monitoring (实时监测)

运用先进技术对输油站运行状态进行实时监测,以及及时发现异常情况。

技术应用:①中俄东线管道部署分布式光纤传感系统,可识别5km范围内0.1mm级裂缝。②数据融合平台整合SCADA、气象预警与地震监测,响应时间缩短至15分钟。

5.3 A – Adaptive (动态调整)

依据风险评估结果与环境变化对安全管理策略进行动态调整,确保其实效性。

案例:壳牌基于实时数据调整非洲管道巡检频率,漏检率降低40%。

5.4 R – Resilience (韧性建设)

着眼于提高输油站的抗风险能力及恢复能力,例如搭建冗余设计和备用系统;①冗余设计:加拿大横加公司(TransCanada)设置双环路供电系统,故障切换时间 < 2 秒。②区块链技术:壳牌“应急资源区块链平台”实现物资调配效率提升60%。

5.5 T – Technological (技术创新)

充分运用新技术,以提升安全管理的整体水平,如人工智能、大数据与物联网等;①数字孪生:埃克森美孚构建输油站数字孪生体,模拟事故准确率达98%。②人工智能:BP采用深度学习算法提前72小时预测泵阀故障,准确率89%。

6 国内外研究成果对比分析

6.1 风险模型

(1)美国MIT FIST模型:侧重财务风险评估,环境风险权重仅12%。(2)本文SMART模型:环境风险权重提升至35%,更适应气候变化挑战。

6.2 技术应用

(1)中国:王明(2022)强调无人机巡检,覆盖效率提升50%。(2)欧洲:德国开发管道自修复涂层,腐蚀防护成本降低70%。

6.3 标准整合

ISO 55000(资产管理)与API 1160(完整性管理)可嵌入SMART框架,提升兼容性。

7 未来趋势与挑战

7.1 技术趋势

(1)数字孪生:埃克森美孚数字孪生体实现98%事故模拟准确率,支持预案优化。(2)人工智能:BP采用深度学习算法提前72小时预测泵阀故障,准确率89%。

7.2 政策与资金挑战

(1)减排压力:欧盟碳边境税(CBAM)要求2030年前输油站减排50%,需配套碳捕集技术(成本增加25%)。(2)资金缺口:非洲输油站智能改造年均资金缺口达120亿美元(World Bank, 2023)。

8 结论与展望

SMART模型在哈萨克斯坦CPC管道的试点中,事故率下降38%,验证了其有效性。未来需构建跨国数据共享平台,推动风险信息实时交互。同时,应加强发展中国家技术转移与国际合作,助力构建安全可靠的能源输送网络。

参考文献

- 王明. 石油管道输油站安全管理研究[J]. 石油工程, 2022(3):45-52.
- ExxonMobil. Digital Twin Case Study. 2023.
- Petrov K. 俄罗斯输油管道安全技术创新[J]. 国际能源技术, 2023(1):33-41.

Preparation and properties of talc-filled modified PBAT

Xiaoqian Yang Rongxia Wang Zufang Wang Penghai Yang Xin Yu

Xinjiang Tianye Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

Abstract

In this paper, the modification effect of talc powder as a filler on PBAT (a biodegradable polyester material) was studied. As a common inorganic filler, talc has excellent mechanical properties, thermal stability and cost effectiveness, and is often used for polymer modification. PBAT composites with different modified talc content were prepared by melting blending and analyzed their mechanical properties, rheological properties, thermal properties, melting index and chromatic detection. The results showed that the addition of the appropriate modified talc powder significantly improved the mechanical strength and thermal stability of PBAT, and the rheology and melting index were suitable for later processing. The synthesis shows that the composite material has potential applications in the field of environmental protection.

Keywords

talcum powder, PBAT, filling modification, mechanical properties, rheological properties, thermal properties

滑石粉填充改性 PBAT 的制备与性能研究

杨晓倩 王荣霞 王祖芳 杨朋海 余欣

新疆天业股份有限公司, 中国·新疆 石河子 832000

摘要

本文研究了滑石粉作为填充剂对PBAT(一种可生物降解的聚酯材料)的改性效果。滑石粉作为一种常见的无机填料,具有优异的力学性能、热稳定性和成本效益,常用于聚合物的改性。通过熔融共混法制备了不同改性滑石粉含量的PBAT复合材料,并对复合材料力学性能、流变性能、热性能、熔融指数、色相检测进行了系统分析。结果表明,适量改性滑石粉的加入显著提高了PBAT的力学强度和热稳定性,流变性能和熔融指数较好,较适宜后期加工。综合表明该复合材料在环保领域具有潜在应用价值。

关键词

滑石粉, PBAT, 填充改性, 力学性能, 流变性能, 热性能

1 引言

在现代高分子材料领域里,滑石粉与高分子材料结合形成复合材料早有报道中^[1-5],聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)作为一种典型的生物可降解聚酯,因其优异的柔韧性,被广泛应用于包装、农业薄膜和一次性制品等领域。然而,PBAT的力学性能和热稳定性相对较低,且成本较高,限制了高性能领域的应用。因此,通过填充改性提升PBAT的综合性能并降低成本,成为当前研究的重要方向。滑石粉作为一种天然层状硅酸盐矿物,具有低成本、高刚性的无机填料,可通过表面改性增强与PBAT的界面结合,不仅可以改善材料的力学性能和热稳定性,还能降低成本,同时保持

其生物可降解性^[6]。

本文以滑石粉为填充剂,通过熔融共混法制备滑石粉填充改性PBAT复合材料,系统研究滑石粉含量对PBAT的力学性能、流变性能、热性能、熔融指数和光学性能的影响,以期PBAT基复合材料的开发与应用提供理论依据和技术支持。

2 实验部分

2.1 材料与设备

材料: PBAT, 硅烷偶联剂, 滑石粉, 异氰酸酯, 其它助剂。

设备: 干燥烘箱, 高速搅拌机, 微型双螺杆挤出机, 切料机, 注塑机, 电子万能材料试验机, 熔融指数检测仪, 旋转流变仪 HAAKE MARS, 差示扫描量热仪 (DSC), 台式分光仪。

2.2 样品制备

预处理: 将滑石粉在 100°C 下干燥 4 小时, PBAT 颗粒在 80°C 下干燥 4 小时。

混合: 将干燥后的滑石粉与 PBAT 颗粒按一定比例混合,

【基金项目】生物可降解材料关键技术开发与应用创新团队(项目编号: 2024DB011)。

【作者简介】杨晓倩(1989-),女,中国甘肃人,本科,助理工程师,从事可降解材料研发与推广研究。

加入适量的硅烷偶联剂、滑石粉、异氰酸酯和其它助剂，使用高速混合机混合均匀。

挤出造粒：将混合好的物料通过双螺杆挤出机进行熔融共混，挤出温度为 150-160℃，螺杆转速为 15-25 rpm/min。挤出后的物料经风冷、切粒，得到改性 PBAT 颗粒。

注塑成型：将改性 PBAT 颗粒通过注塑机成型为标准试样，注塑温度为 150-160℃，模具温度为 20-30℃。

表 1 PBAT 复合材料 配方表 单位：%

样品名称	PBAT	滑石粉	硅烷偶联剂	异氰酸酯
0%	97.85	0	0.11	0.29
5%	92.8	5.16	0.1	0.28
10%	87.59	10.28	0.21	0.27
15%	82.39	15.38	0.31	0.25
20%	77.56	20.17	0.40	0.24
25%	72.45	25.12	0.5	0.22
30%	67.42	30.12	0.60	0.21

2.3 性能测试

力学性能：按照 GB/T1040.2-2006 进行测试，拉伸速率为 50mm/min，注塑的拉伸样条为哑铃型 1A 样条。

流变性能测试：流变性能测试条件为平板直径 35mm，间距 2.0mm，在 180℃下以 20r/min 的速率定速旋转。

热性能测试：按照 GB/T19466.3-2004 进行测试，氮气气氛，温度先以 20℃/min 从 20℃升温至 200℃，保温 3min 消除热历史，然后以 10℃/min 降温至 30℃。

熔融指数测试：按照 GB/T3682-2000 进行测试，试验条件为温度 190℃，负荷 2.16kg。

色相测试：按 GB/T14190-2008 中 5.5.2 规定进行。采用 CIE1976L*、a*、b* 色系。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

图 1 PBAT 复合材料力学性能

随着滑石粉添加量的增加，PBAT 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率显著提高，但滑石粉添加量超过 10% 时，PBAT 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有所下降，滑石粉

比表面积增大，与 PBAT 基体不能形成良好的界面结合，导致复合材料的力学性能下降。综合数据分析，当滑石粉含量为 10% 时，复合材料表现出最佳的力学性能平衡。

3.2 流变性能

硅烷偶联剂通过化学反应在滑石粉表面引入有机基团，改善其与 PBAT 的相容性，增强界面结合力，从而影响体系的流变行为。主要体现在黏性模量、弹性模量、剪切应力等变化。

由图 2 (a) - (g) 分析可知，在低剪切频率下，PBAT 复合材料的流变性都表现为黏性模量 (G'') 大于弹性模量 (G')，随着滑石粉填充量的增加，黏性模量 (G'') 与弹性模量 (G') 的相交时的黏度值逐渐增大，剪切频率逐渐降低。也就是说随着滑石粉含量的增加，填料颗粒对分子链运动的阻碍作用增强，继而使得体系黏度逐渐增加。

当剪切频率超过相交点，PBAT 复合材料的流变性都表现为黏性模量 (G'') 小于弹性模量 (G')。由上图分析可知，当滑石粉的添加量为 30% 时，弹性模量 (G') 急剧上升，黏度值较大，PBAT 复合材料的加工性能较差。

由图 3 可以看出，随着滑石粉添加量的增加，剪切应力逐渐增加，这是由于改性滑石粉与 PBAT 的界面结合力更强。在剪切作用下，滑石粉填料颗粒更容易取向，分子链的运动阻力增大，进而增大了剪切应力。改性过的滑石粉由于分散性更好，填料颗粒分布更均匀，进一步增加了剪切应力。当滑石粉添加量超过 15% 时，PBAT 复合材料体系的剪切应力增幅较小。

在加工过程中，适当的提高加工温度，可以降低剪切应力，因为分子链的运动能力增强。也可以提高剪切速率来降低剪切应力，改善加工性能。通过 PBAT 复合材料体系剪切应力的检测，可以选择优异的加工工艺参数。

3.3 热性能

由图 4 分析可知，随着滑石粉的添加量的增加，PBAT 复合材料的熔点呈现先增加后降低的趋势。这是由于硅烷偶联剂改性的滑石粉作为高效的异相成核剂，提供了更多的成核点，促进了 PBAT 的结晶，然而结晶度的提高会导致熔点小幅上升。但是，当滑石粉添加量超过 10% 时，PBAT 复合材料的熔点逐渐降低。

PBAT 复合材料的熔点降低，分析有以下几种原因：第一，滑石粉添加量增加后，填料与基体之间的界面区域大幅增加，导致界面结合不均匀，从而降低结晶的完善性，进一步使得 PBAT 复合材料的熔点降低；第二，过量的滑石粉可能发生团聚，导致局部区域填料浓度过高，不仅会破坏 PBAT 分子链的连续性，使结晶过程受阻，降低 PBAT 复合材料的熔点；第三，滑石粉具有较高的导热性，高填充量下会加速熔体冷却，导致 PBAT 分子链来不及充分排列，结晶度降低，熔点下降。

图 2 PBAT 复合材料流变性

图3 PBAT 复合材料剪切应力

图4 PBAT 复合材料熔点

3.4 熔融指数

当滑石粉添加量小于10%时,熔融指数明显升高,滑石粉表面经硅烷偶联剂处理后,分散性更好,对体系流动性的影响较小。当滑石粉添加量在10%-30%时,PBAT复合材料熔融指数显著下降。因为滑石粉作为无机填料,随着滑石粉添加量增加会增加体系的粘度,阻碍PBAT分子链的流动,熔融指数通常呈下降趋势。

3.5 色相测试

通过实验制备的PBAT复合材料观察可以看出,随着滑石粉填充量的增加会使PBAT复合材料颜色变浅或呈现灰白色。由图6可知,随着滑石粉填充量增加导致PBAT复合材料L*值下降,分析为分散性变差或界面缺陷增多导致。

在实验过程中,加工温度过高可能导致PBAT或硅烷偶联剂降解,使材料泛黄,降低白度;滑石粉的填充量过高或分散不均也可能导致白度下降。因此,可以通过PBAT复合材料色相选择优异的滑石粉填充量和加工温度。

4 结论

综上所述,滑石粉的填充量在10%-15%时,可以在保持材料韧性的同时,显著提高其力学性能和热稳定性。偶联

剂的使用有助于改善滑石粉与PBAT的界面相容性,进一步提高材料的综合性能。未来的研究方向可以进一步优化滑石粉的表面处理工艺,并探索其他类型的无机填料、有机填料或复合填料对PBAT的改性效果,以及根据不同的性能表现选择适宜的应用场景。

图5 PBAT 复合材料熔融指数

图6 PBAT 复合材料 L 值

参考文献

- [1] 姜添疆,赵宏天,刘攀,等.原位聚合法制备微胶囊在功能材料的应用进展[J].应用化工,2023,52(1):199-204.
- [2] 赵洪凯,耿庆林,任伟.透水混凝土微细观冻融损伤研究进展[J].应用化工,2022,51(12):3702-37063
- [3] 张涵,赵鹏伟,左立增.汽车聚丙烯风道支架材料弯曲性能研究[J].上海塑料,2022,49(5):68-72
- [4] 俞飞,雷亮,吴国峰.填充聚丙烯复合材料不同温度下拉伸性能研究[J].合成材料老化与应用,2022,50(5):16-17.96.
- [5] 沈旭渠,刘鹏辉,陈锐彬.不同填充物改性阻燃聚丙烯的研究[J].现代塑料加工应用,2022,33(10):9-11,19.
- [6] 殷代武,谭卉文.滑石粉的应用特性及表面改性[J].广东化工,2013,82-84

Improve the production process of the traditional chemical products by using the green chemical process

Ru Zeng

Heze Small and Medium Sized Enterprise Development Promotion Center, Heze, Shandong, 274000, China

Abstract

This paper systematically discusses the application path of the green chemical process in the improvement of the traditional chemical production process. By analyzing the limitations of traditional chemical industry in raw material selection, reaction process, separation and purification, and product post-processing, solutions such as replacing fossil resources with bio-based raw materials, developing green catalysts, optimizing reaction conditions, and innovating separation technology are proposed. The key technologies such as biomass conversion, non-thermodynamic driving process and resource recycling are expounded, and emphasize the design from the source to reduce pollution and improve resource efficiency. At the same time, biodegradable materials and chemical recycling strategies are proposed for the packaging link to promote the green transformation of the whole life cycle.

Keywords

green chemical process; production process optimization; bio-based raw materials; clean production; circular economy

利用绿色化学工艺改进传统化工产品的生产流程

曾茹

菏泽市中小企业发展促进中心, 中国·山东 菏泽 274000

摘要

本文系统探讨绿色化学工艺在改进传统化工生产流程中的应用路径。通过分析传统化工在原料选择、反应过程、分离纯化及产品后处理等环节的局限性, 提出以生物基原料替代化石资源、开发绿色催化剂、优化反应条件、创新分离技术等解决方案。重点阐述了生物质转化、非热力学驱动工艺、资源循环利用等关键技术, 强调从源头设计减少污染并提升资源效率。同时, 针对包装环节提出可降解材料与化学回收策略, 推动全生命周期绿色化转型。

关键词

绿色化学工艺; 生产流程优化; 生物基原料; 清洁生产; 循环经济

1 引言

随着全球工业化进程的加速, 传统化工行业在推动经济发展的同时也面临着资源过度消耗、环境污染加剧和能源效率低下等严峻挑战。以石油、煤炭为基础的原料体系, 高能耗、高排放的反应工艺, 以及末端治理为主的污染控制模式, 使得化工生产与生态环境之间的矛盾日益突出。据联合国环境规划署统计, 化工行业贡献了全球约 10% 的温室气体排放和 20% 的工业废水排放, 且大量有毒有害副产物的累积对生态系统和人类健康构成潜在威胁。在此背景下, 绿色化学工艺成为破解传统化工困局的关键突破口, 此类工艺的革新并非单一技术的叠加, 而是从原料选择、反应过程到产品全生命周期的系统性优化。与传统工艺相比, 其核心在于通过源头设计减少或消除有害物质的使用与生成, 同

时提升资源利用效率^[1]。绿色化学工艺不仅契合“双碳”目标下的可持续发展需求, 更通过降低能耗、减少废弃物产生和提升产品附加值, 为化工行业开辟了经济与环保双赢的新路径。

2 原料选择与预处理

2.1 传统原料的局限性

传统化工生产长期依赖石油、煤炭等不可再生资源作为原料主体, 这类化石基原料在加工过程中会消耗大量能源, 同时伴随温室气体与有毒副产物的排放。以聚乙烯生产为例, 每吨产品需消耗 1.5 吨原油, 并释放 3 吨二氧化碳, 其全生命周期碳足迹远超生物基替代品。更严重的是, 传统原料中常含有重金属催化剂、卤素化合物等有害成分, 例如氯碱工业中汞催化剂的使用, 导致土壤与水体污染风险激增^[2]。化石资源的不可再生性加剧了供应链脆弱性, 2022 年国际能源署报告指出, 石油化工原料价格波动对下游产业利润的侵蚀幅度高达 15%, 进一步暴露了传统原料体系的

【作者简介】曾茹(1987-), 女, 中国山东菏泽人, 本科, 工程师, 从事化学技术应用研究。

不可持续性。

2.2 绿色原料的开发与应用

绿色原料的开发需从源头重构化工产品的物质基础。在塑料领域,将玉米淀粉、纤维素等生物质通过水解、发酵等工艺转化为聚乳酸(PLA)等可降解高分子,替代石油基聚乙烯,既能减少化石资源依赖,又使产品在自然环境中快速分解。涂料行业通过植物油改性技术,将大豆油中的不饱和脂肪酸转化为环氧树脂,替代含苯环的传统树脂,既保留涂层的耐磨性,又消除有毒挥发物。橡胶制品中引入天然乳胶与生物基增塑剂共混,可在保持弹性的同时避免邻苯二甲酸酯类塑化剂的健康风险。关键技术在于设计生物质原料的定向转化路径,例如利用酶催化选择性切断木质素结构,高效提取高纯度化工单体,从而降低生产能耗与废物排放。

2.3 预处理工艺的绿色化改进

预处理工艺的革新需围绕能耗最小化与污染源头控制展开。技术层面重点发展非热力学驱动的分选方法,例如基于分子尺寸与极性差异的膜分离技术,或利用生物酶、光催化等特异性反应实现杂质定向去除,替代传统高温蒸馏与化学溶剂萃取。工艺优化需引入过程强化策略,通过微流控、场协同(如超声波-微波耦合)等手段提升传质效率,缩短处理时间并降低能耗强度。智能化控制系统的嵌入可进一步提升稳定性,例如通过在线传感器实时监测原料组分变化,动态调整压力、温度等参数,实现预处理过程的自适应调控。设备设计上应推进模块化与紧凑化,集成分离、纯化与杂质资源化单元,形成零废物排放的闭环预处理体系,从源头削减后续生产环节的环境负荷。

3 反应过程优化

3.1 传统反应过程的缺陷

传统化工反应过程长期受制于高能耗、低效率与环境污染的桎梏。以乙烯氯化法制备氯乙烯为例,其反应温度需维持在200℃以上,能耗占生产总成本的35%,且副产物二噁英的生成率高达0.5%,导致后续处理成本激增。石油催化裂化过程中,重金属催化剂失活后产生大量固体废弃物,全球每年因此产生的废催化剂超过200万吨,其中仅30%可回收利用。更严峻的是,传统间歇式反应器的低传质效率导致反应周期延长,例如抗生素生产中,单批次反应耗时长达48小时,设备利用率不足60%。

3.2 绿色催化剂的开发与应用

在分子设计层面,通过调控活性位点的空间构型与电子结构,构建高选择性催化体系。举例来讲,在聚烯烃生产中,采用茂金属催化剂精准控制聚合物链支化度,使产品抗冲击强度提升30%的同时减少15%的原料消耗。制备工艺上,重点发展原子级精准合成技术,如通过溶胶-凝胶法构筑多级孔道结构的纳米催化剂,使加氢反应的传质效率提高2倍,催化剂寿命延长至传统载体的5倍^[1]。应用策略需匹配反应工程特性,针对连续流反应器开发固定化酶催化剂,

将生物柴油生产的反应温度从60℃降至40℃,能耗降低50%。稳定性强化是产业化关键,通过表面包覆技术抑制催化剂烧结失活,延长甲醇制烯烃装置的单次运行周期。这类创新从原子尺度到工程尺度贯通优化,为化工生产提供了高效、清洁的反应解决方案。

3.3 反应条件的绿色化改进

反应条件的优化需通过溶剂创新、设备升级与工艺协同实现系统性改进。绿色溶剂的开发应聚焦低毒、可回收特性。采用超临界二氧化碳替代传统有机溶剂,利用其高扩散性加速聚合物单体渗透来缩短发泡反应时间,同时消除发泡剂添加需求,VOCs排放削减90%以上。反应温度控制通过新型传热介质实现突破,例如离子液体作为反应介质时,其高热稳定性将烷基化反应温度从80℃降至40℃,反应器腐蚀率降低95%。在设备层面,推广微反应技术,借助毫米级流道强化传质传热效率,提高硝化反应收率,同时将热失控风险控制在合理区间。工艺集成上构建溶剂循环系统,通过膜分离与蒸馏耦合实现溶剂回收率超99%,使每吨染料生产的溶剂消耗量减少1.2吨。

4 分离与纯化

4.1 传统分离工艺的弊端

传统化工分离技术的高能耗与低效率问题已成为制约行业绿色转型的主要瓶颈。以原油蒸馏为例,其通过多级加热实现组分分离,能耗占炼油厂总能耗的40%以上,且塔顶冷凝系统产生的含硫废水治理成本高昂。溶剂萃取工艺中,苯、氯仿等有机溶剂的使用导致VOCs排放量居高不下,某农药厂数据显示,每吨产品萃取环节释放的挥发性有机物达12千克,占全流程排放总量的65%。更严峻的是,传统工艺对复杂体系的分离精度不足,例如,锂辉石提锂过程中,钠、钾等杂质离子的残留率超过5%,直接影响电池级碳酸锂的纯度。

4.2 绿色分离技术的应用

绿色分离技术的实施应围绕化工产品特性构建精准分离体系。核心路径包括开发高选择性分离介质,例如设计孔径梯度分布的复合膜材料,通过分子尺寸与极性的双重筛分效应,实现混合物中目标成分的高效捕获;针对热敏性产品,采用超临界流体动态萃取技术,利用温度-压力协同调控溶解能力,在温和条件下完成活性成分提纯。工艺集成上推进连续化分离流程,将膜分离与吸附单元串联,形成多级纯化网络,替代传统间歇式蒸馏操作。智能化控制系统的嵌入进一步优化分离效率,通过在线光谱实时监测组分浓度,动态调节跨膜压差或吸附剂再生周期,使分离精度与能耗效率同步提升。此类技术通过分子识别、过程强化与系统调控的协同创新,为化工生产提供了清洁高效的分离解决方案。

4.3 资源回收与循环利用

化工生产中的资源循环体系需以过程耦合与物质再生为核心设计原则。针对溶剂消耗环节,开发原位再生技术,

在反应器中嵌入分子筛动态吸附模块,实现溶剂的连续净化与回用,避免传统蒸馏再生带来的高能耗问题^[4]。对于高分子材料废弃物,构建解聚-再聚合联产系统,通过定向催化将废塑料裂解为单体,直接输送至聚合工段生成新原料,形成闭环生产链条。金属资源回收则聚焦反应和分离的一体化设计,在电化学合成过程中同步沉积贵金属微粒,经表面活化后作为催化剂原位回用,消除传统湿法冶金的环境风险。系统层面推动跨工序物料协同,例如将废水中的有机副产物经膜分离富集后作为燃料供给热能系统,实现废弃物的能量-物质双重复用。这种从单元操作到系统集成的多级循环策略,将分离技术转化为资源再生的核心驱动力,重构化工生产的可持续边界。

5 产品后处理与包装

5.1 传统后处理工艺的不足

传统化工产品后处理环节的高能耗与污染问题长期被忽视。以喷雾干燥为例,每吨粉末产品需消耗1.2吨蒸汽,碳排放强度达0.8吨CO₂当量,且尾气中PM_{2.5}浓度超标现象普遍。化肥造粒工艺中,高温熔融过程导致氨挥发损失率高达15%,某复合肥厂数据显示,每年因氨逸散造成的经济损失超过2000万元。包装环节的不可持续问题同样突出:聚乙烯、聚丙烯等塑料包装材料占化工产品总质量的20%~30%,但全球仅9%的塑料包装被有效回收,余下部分通过填埋或焚烧处理,释放二噁英等持久性污染物。

5.2 绿色后处理技术的创新

绿色后处理技术的目的是能耗削减和过程清洁化。开发非热力学驱动的干燥技术,例如利用微波选择性加热原理,通过调控电磁场频率匹配物料介电特性,实现含水率精准控制的同时减少50%以上热能消耗。造粒工艺革新聚焦超临界流体技术,以惰性气体为介质构建微米级雾化环境,在常温下完成药物微球的成型与包衣,避免传统熔融工艺导致的活性成分降解。在表面改性领域,推广冷等离子体技术,通过高能粒子轰击引发材料表面定向官能化反应,替代化学镀膜工艺中的溶剂使用与重金属污染。工艺链重构上推行模块化集成装备,将干燥、造粒与改性工序串联为连续化生产线,在压缩设备占地面积的同时提升产品批次一致性。

5.3 绿色包装材料的开发

可降解与可循环包装材料的兴起,标志着绿色化学向终端消费环节的延伸。聚羟基脂肪酸酯(PHA)因其海洋环境下降解周期仅需6个月的特性,成为替代传统塑料的优选。美国Danimer Scientific公司开发的PHA食品包装膜,在堆肥条件下28天即可完全降解,抗拉强度较聚乙烯提升20%。在循环经济领域,化学回收技术赋予塑料包装“闭环再生”能力,法国Carbios公司利用工程酶解聚PET塑料,单次回收率高达97%,较机械回收法减少50%性能损失,可口可乐公司已基于此技术推出100%再生PET瓶。生物基复合材料则开辟了轻量化与低碳化协同路径。荷兰Avantium公司的植物基PEF材料,以糠醛为原料生产的矿泉水瓶,碳足迹较PET瓶减少70%,氧气阻隔性提升6倍。国际包装协会数据显示,2023年绿色包装材料市场规模突破1800亿美元,年增长率达24%,印证了技术革新与市场需求的共振效应。

6 结语

本文系统探讨了绿色化学工艺对传统化工生产流程的革新路径,揭示了其在资源节约、污染削减与能效提升中的关键作用。通过重构原料体系、优化反应过程、创新分离技术及开发绿色包装,绿色化学不仅破解了环境约束与产业发展的矛盾,更驱动了化工行业向低碳循环模式转型。未来研究需聚焦三个方向:一是开发高效、稳定的多功能催化剂以突破复杂反应的瓶颈;二是推进生物质原料的高值化与智能化转化技术;三是构建跨产业链的循环网络,实现物质流与能量流的深度耦合。

参考文献

- [1] 韦剑辉.绿色化学工程与工艺对化学工业的促进作用[J].化工设计通讯,2018.
- [2] 黄峙峰.化学工程节能中绿色化学工程工艺的促进作用[J].Engineering Science Research & Application,2022,3(2).
- [3] 刘刚.浅议绿色化工技术在化学工程工艺中的应用[J].工业B,2015(9):80-80.
- [4] 李慧.绿色化学工艺的开发与应用[J].化工设计通讯,2018,44(9):1.

Optimization and improvement of phenylene selective hydrogenation reactor

Qingsong Wang

SINOPEC SABIC TianJin Petrochemical Company Limited, TianJin, 300270, China

Abstract

Styrene by extraction process is derived from the C8C9 fraction of crude cracking gasoline hydrogenation section (DPG) of ethylene unit. The fraction contains about 15~25%wt of styrene. Through four processing processes of C8 cutting, phenylene hydrogenation, extraction distillation and decolorization refining, styrene products that meet the national standard are finally obtained. After the C8C9 raw material is passed through the C8 cutting tower, the C8 component contains 0.5~0.6%wt phenylene, which is similar to styrene in both molecular weight and polarity, so it cannot be effectively separated by extraction distillation. At present, the common way to remove this component is to introduce the cut C8 component into the phenylene selective hydrogenation catalyst bed, and reduce the phenylene content in the material to an acceptable range by selective hydrogenation, but the styrene in the material is often lost during the phenylene hydrogenation process. In this paper, the problem of styrene loss in hydrogenation process is solved through technical transformation and parameter control, and through optimization, the hydrogenation of phenylacetylene to styrene is controlled, and the yield of styrene products is increased. [1]

Keywords

styrene; Phenylacetylene; Selective hydrogenation; Hydrogen-oil ratio; Dispersion; C8C9

苯乙炔选择性加氢反应器优化改进

王庆松

中沙(天津)石化有限公司, 中国·天津 300270

摘要

抽提法制苯乙烯原料来自乙烯装置粗裂解汽油加氢工段(DPG)的C8C9馏分,该馏分中含有约15~25%wt的苯乙烯,通过C8切割、苯乙炔加氢、抽提精馏和脱色精制四个处理过程,最终得到满足国标的苯乙烯产品。C8C9原料经C8切割塔后,C8组分中含有0.5~0.6%wt的苯乙炔,该组分不论分子量还是极性都与苯乙烯类似,因此,采用抽提精馏方式不能有效分离。目前,该组分通用脱除方式是将切割C8组分引入苯乙炔选择加氢催化剂床层,通过选择加氢降低物料中苯乙炔含量至可接受范围,但往往在苯乙炔加氢过程中会损失物料中的苯乙烯。本文通过技术改造和参数控制来解决加氢过程中苯乙烯损失的问题,并且通过优化,控制苯乙炔加氢成苯乙烯,最终,提高苯乙烯产品收率。^[1]

关键词

苯乙烯; 苯乙炔; 选择加氢; 氢油比; 分散度; C8C9

1 引言

本文工艺背景为抽提法生产苯乙烯,其产能为3.5万吨/年,2016年该装置首次开工,苯乙炔加氢反应器加氢过程中设计苯乙烯损耗3%,但在实际生产中3%的产品损失是可继续优化的,通过生产装置人员的不懈努力苯乙炔加氢反应器优化改进后,苯乙烯损耗可控制在0.5%。在C8C9原料中,C9及C9+占比50%~55%,混合二甲苯和乙苯占25%~30%,苯乙烯占15%~20%,其中苯乙烯为高附加值产品,可广泛用于合成树脂、制药、燃料、农药等,其高效的

回收有利于装置提高经济效益,因此,如何在此情况下继续降低苯乙炔反应器加氢过程中苯乙烯产品损耗就显得尤为重要。^[2]

2 工艺简介和工艺对比

苯乙烯是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚苯乙烯树脂(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)树脂、丁苯橡胶和丁苯胶乳(SBR/SBR胶乳)、离子交换树脂、不饱和聚酯以及苯乙烯系热塑性弹性体(如SBS)等。此外,还可用于制药、染料、农药以及选矿等行业,用途十分广泛。目前,世界上苯乙烯的生产方法主要有乙苯脱氢法、环氧丙烷-苯乙烯联产法、裂解汽油抽提蒸馏回收法以及丁二烯合成法等。乙苯催化脱氢法是通过将制备的乙苯通过固定床催化剂

【作者简介】王庆松(1983-),男,中国天津人,本科,工程师,从事化工生产运行管理研究。

在高温条件下完成脱氢制备苯乙烯。乙苯氧化脱氢过程中引入氧或水蒸气进行两段反应，最终得到苯乙烯产品。PO/SM法又叫环氧丙烷-苯乙烯联产生产工艺，是通过氧化后的乙苯和丙烯发生反应，最终制得苯乙烯和环氧丙烷的生产工艺路线。

相比于乙苯脱氢法的高温脱氢生成苯乙烯和 PO/SM 联产法的乙苯经氧化后和丙烯发生反应生成苯乙烯和环氧丙烷的生产方法，苯乙烯抽提工艺是通过萃取抽提的方法将乙炔装置裂解出的 C8C9 原料中含有的苯乙烯从这股物料中抽提出来，从而得到符合国家标准的产品。该工艺与乙苯脱氢法生产苯乙烯工艺的区别在于所生产的苯乙烯是来自原料本身，并不是通过反应生成，而是通过抽提萃取的方法将其分离出从而得到苯乙烯产品。该工艺操作温度在 90-140℃，负压下进行，不要求设备具有较高的耐温性能；苯乙烯抽提法工艺较 PO/SM 联产法，该工艺并未引入丙烯与其进行反应，同样，该工艺苯乙烯产品为原料中抽提所得，并不是反应制得。在操作条件上，该工艺与 PO/SM 联产法相比，操作温度基本相同，但操作压力为负压。

该工艺整个抽提精馏过程为纯物理过程，不发生反应。同时，该工艺生产的苯乙烯来自裂解汽油加氢装置 C8 馏分中的苯乙烯，成本低经济效益良好。本文主要研究该工艺路线中苯乙炔加氢反应的优化。^[3]

3 苯乙炔加氢反应的工作原理和改进措施

苯乙炔加氢反应器为镍系固定床层加氢反应器，该反应器分为上下两段床层，下段床层床高 5.4 米，上段床层床高 3.6 米。该反应器的作用是选择性地对切割 C8 馏分中的苯乙炔进行加氢反应，其理想状态是苯乙炔加氢后全部得到苯乙烯产品，但在反应过程中存在副反应，甚至由于 C8 馏分中苯乙烯含量远远高于苯乙炔，还存在苯乙烯加氢成乙苯损失苯乙烯的情况。^[4]

在生产过程中，理想状态下，所有苯乙炔都应加氢生产苯乙烯产品，即只发生反应（1），而不发生反应（2）和（3），但实际上以上三个反应是同时发生的，造成苯乙烯产品损失。根据数据统计，2018 年 3-6 月苯乙烯损失 0.28%，苯乙炔 0.46%，与馏分中乙苯增量 0.70% 基本吻合，可以判断，在此工况下加氢反应存在苯乙烯损失。为了降低苯乙烯损失，提高苯乙烯收率进而提高经济效益，将从提高氢气分散度、变更控制模式、控制加氢反应器苯乙烯进料浓度和苯乙炔加氢反应器空速四个方面展开进行论述。

3.1 提高加氢反应器内氢气分散度

苯乙炔加氢反应器分为上下床层，氢气分别从上下床层进入，自装置开工以来，反应器稳态操作情况下，加氢后 C8 馏分中胶质含量平均 176ppm，苯乙炔含量平均 68ppm，且有一定量的苯乙烯损失。加氢 C8 馏分中胶质含量过高会促进苯乙炔加氢反应器结焦，降低反应器使用寿命，极有可

能达不到反应器再生周期反应器已失活；加氢 C8 中胶质含量过高对下游工段影响较大，一方面，胶质含量过高会造成溶剂组分偏重，溶剂再生系统负荷高，溶剂损失量大；另一方面，胶质含量过高也会影响苯乙烯选择性萃取效果，造成苯乙烯产品纯度不合格。加氢 C8 中苯乙炔含量过高有如下影响：①苯乙炔属于易发生交联物质，容易在系统中聚合成交联物质，造成组分偏重，给溶剂再生系统运行造成压力，溶剂损失量大；②环丁砜溶剂对苯乙炔和苯乙烯选择性基本相同，无法在抽提精馏单元实现分离，一方面，苯乙炔含量过高，例如：加氢 C8 中苯乙炔含量在 800ppm 以上，会造成后续苯乙烯产品纯度不合格；另一方面，苯乙炔更容易与脱色剂发生反应造成脱色单元堵塞或系统发生乳化。

因加氢 C8 馏分中胶质含量过高，考虑氢气在加氢反应器内的分散度不够，存在局部反应过于剧烈的情况，因此，装置在加氢反应器下部床层氢气进料线上引入一股氮气，对氢气起到分散的作用，避免了因局部加氢过于剧烈造成的胶质含量升高，也避免了因氢气分散不均匀造成的局部加氢效果不好。自反应器底部氢气进料管线引入该股氮气后，加氢 C8 中胶质含量、苯乙炔含量、苯乙烯损失都得到了改进。

表 1: 苯乙炔加氢反应器引入分散氮气前后参数对比

项目	胶质含量 (ppm)	苯乙炔 (ppm)	苯乙烯损失 (%)
引入氮气前	176	68	0.28
引入氮气后	84	27	0.03

通过上表可知，在苯乙炔加氢反应器底部引入分散氮气之前胶质含量 176ppm、加氢后 C8 馏分中苯乙炔含量 68ppm、加氢后 C8 馏分中苯乙烯损失 0.28%。引入分散氮气后加氢 C8 中胶质含量降低至 84ppm，苯乙炔得到了有效的控制，同时，苯乙炔加氢反应过程中苯乙烯损失情况也得到了明显改善。通过该改变可知，氢气苯乙炔选择性加氢反应器内均匀分布不仅能够提高加氢效率还能起到在同等条件下降低氢气用量的效果，氮气作为惰性气体，与氢气一同注入能够对氢气起到很好的分散作用。

3.2 优化苯乙炔加氢反应器控制方式

苯乙炔加氢反应器原有控制方式为下部床层氢气进料与 C8 馏分进料串级控制，通过调节氢油比来控制氢气进料量，上部床层氢气进料设定值控制。这种控制方式上部氢气进料量不能根据进料量变化随时调节，调节较为滞后，因此，通过改造将上部床层氢气进料同样设置成与 C8 进料串级控制，一个加氢反应器上下床层分别采用氢油比控制的方式进行控制。这样改动的好处在于，上下床层氢气加入量都能够随进料的变化而变化，使苯乙炔加氢反应器灵敏调节，消除滞后操作。

改造后，苯乙炔加氢反应器氢气进料滞后性得到了明显改善，能够随负荷波动及时进行调整。如下表所示，胶质含量改造后降至 42ppm，苯乙炔含量也得到了改善，在此同时加氢 C8 中首次出现苯乙烯含量增加的情况，C8 馏分中

苯乙烯含量增加 0.13%，高附加值产品的增加，使反应器经济效益也更加明显。

表 2：苯乙炔加氢反应器控制方式优化前后对比

项目	胶质含量 (ppm)	苯乙炔 (ppm)	苯乙烯含量增加 (%)
改造前	50	25	-0.03
改造后	42	18	0.13

3.3 控制 C8 馏分中苯乙烯含量

抽提法苯乙烯原料来自乙烯装置 DPG 单元，该单元所供 C8C9 原料组成取决于乙烯裂解工段投料类型和 DPG 单元脱 C6 塔运行参数情况，因此，C8C9 原料中苯乙烯含量波动较大，其范围在 16%~25%，经分离出 C9 馏分后，C8 馏分中苯乙烯含量在 25%~45%。苯乙炔加氢反应器进料组成变化较大，会造成过加氢或加氢不完全，造成反应器加氢不稳定，影响加氢效果。

为稳定反应器进料 C8 中苯乙烯含量，装置引 C8 抽余油至 C8 切割塔回流罐，其流量与苯乙炔加氢反应器入口在线分析串级控制，通过数据分析和实际检测数据比对，控制苯乙炔加氢反应器进料 C8 馏分中苯乙烯含量。通过半年的数据积累，C8 馏分中苯乙烯含量控制在 30%~35%，可进一步提高反应器选择加氢效果。

表 3：引入 C8 抽余油控制反应器进料浓度前后对比

项目	胶质含量 (ppm)	苯乙炔 (ppm)	苯乙烯含量增加 (%)
引入 C8 抽余油前	50	25	0.13
引入 C8 抽余油后	42	18	0.18

通过上表可知，稳定反应器进料苯乙烯在 30%~35%，加氢 C8 中苯乙烯增量提高到 0.18%，增产了高附加值产品，提高了经济效益。

3.4 苯乙炔选择性加氢反应器空速控制

空速对苯乙炔选择性加氢反应器运行也有一定影响，按照反应器技术资料文件，该反应器空速设计值在 $0.5\sim 1.5\text{h}^{-1}$ （反应器进料）。空速过高，循环 C8 与氢气达不到有效接触，容易降低加氢效果，造成加氢 C8 中苯乙炔含量过高；空速

过低，C8 馏分在反应器中停留时间过长，与氢气过度接触，容易造成胶质过度生成和 C8 馏分中苯乙烯产品过度加氢损失。因此，空速控制对于反应器加氢效果和反应器运行周期有较大影响。

反应器在初始开车阶段，循环量为 25 吨/小时，即空速 0.83h^{-1} ，运行至 24 个月后，为保证反应器正常运行，循环逐步开始降低，运行至 36 个月后循环量基本维持在 19 吨/小时，即空速 0.63h^{-1} 。新的再生周期内，通过调整反应器其他参数，例如：反应器压力、氢气进料等，可将反应器初始循环量 25 吨/小时延长至 36 个月，这也给反应器其他优化措施提供了更好的环境。

4 结论

苯乙炔选择性加氢反应器，作为抽提法苯乙烯装置唯一固定床层式反应器，其运行效果和运行周期对该装置至关重要，本文详细阐述了抽提法制备苯乙烯工艺中苯乙炔加氢反应器的优化过程，通过提高加氢反应器内氢气分散度、优化苯乙炔加氢反应器控制方式、控制 C8 馏分中苯乙烯含量和控制反应器空速四种方式可有效提高加氢反应的选择性延长反应器运行时间，提高苯乙烯收率。按装置设计 C8 总量 10500 吨/年计算，较之以前可多回收高附加值苯乙烯产品 483 吨，经济效益明显；同时，加氢 C8 中胶质含量得到有效控制，有利于下游溶剂再生和苯乙烯的抽提精馏；另外，加氢 C8 中苯乙炔含量得到了优化，提高了苯乙烯产品的品质。

参考文献

- [1] 《裂解汽油抽提苯乙烯工艺中苯乙炔加氢技术》庞海舰，阙一群，曾元森，广东化工，1007-1865（2014）16-0246-03
- [2] 3.5万吨/年苯乙烯抽提装置工艺包[D]，中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院
- [3] 《C8抽提苯乙烯技术研究》孙正平；化工进展，2004年第23卷增刊；
- [4] 《苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢过程的研究》肖剑，工业催化，100821143（2004）0720007205

Discuss the identification and control countermeasures of major hazard sources in chemical enterprises

Qibin Ran¹ Yuechun Peng² Chuan Chen¹

1. Chongqing Kuaisirui Technology Co., Ltd., Chongqing, 402679, China

2. China Classification Society Quality Certification Co., Ltd., Chongqing, 401121, China

Abstract

The operation link of chemical enterprises, the need to produce and process a large number of chemical raw materials, some raw materials have flammable and explosive properties, leading to the production link may appear safety risks, in order to ensure the safety of production, the identification of hazard sources has become the key to the development of the industry. Therefore, in the operation of chemical enterprises, the staff need to strengthen the identification of major hazard sources, analyze their causes and hazards, and explain their nature, and then formulate control strategies on this basis to avoid risks as far as possible. This paper starts with the chemical enterprise, combined with its production process, its major hazard sources, through reasonable management strategy, to ensure the safety of production.

Keywords

chemical enterprise; major hazard source; risk control

探讨化工企业重大危险源的辨识与管控对策

冉启斌¹ 彭跃春² 陈川¹

1. 重庆快思瑞科技有限公司, 中国·重庆 402679

2. 中国船级社质量认证有限公司, 中国·重庆 401121

摘要

化工企业作业环节, 需要对大量的化学原料进行生产加工, 部分原材料具有易燃易爆的性质, 就导致生产环节可能出现安全隐患, 为了保证生产的安全性, 危险源识别就成为行业发展的关键。所以在化工企业作业中, 工作人员就需要加强对重大危险源的识别, 对其成因与危害进行分析, 并且阐述其性质, 然后在此基础上制定管控策略, 尽可能地规避风险。本文就从化工企业入手, 结合其生产流程, 对其重大危险源进行研究, 通过合理的管理策略, 保证生产的安全性。

关键词

化工企业; 重大危险源; 风险管控

1 引言

化工企业作为对各种化学品进行生产加工的企业类型, 生产过程中需要对各种化学品进行处理, 部分化学品具有易燃易爆以及毒性, 生产过程中就容易出现安全隐患, 不仅影响企业生产效率, 还可能危及工作人员的人身安全。此背景下, 就需要工作人员结合化工企业发展实际, 对生产环节的重大危险源进行辨识, 结合整个生产流程, 对可能存在的危险源进行判定。针对可能存在的重大危险源, 还需要工作人员根据危险源的成因、类型以及危害, 通过先进技术引进以及人员培训等手段, 及时进行管控, 尽可能地对危险源进行管控, 保证化工生产的安全性。

2 化工企业概述

化工企业是指从事化学品的生产、加工、研究和销售的公司。这些企业通常涵盖多个行业, 包括基础化学品、精细化学品、农用化学品、石油化工、环保化学品等。化工企业的主要功能包括原材料的加工转化、化学反应的控制、产品的制造和销售, 以及为其他行业提供化学品原料。化工企业的核心任务是通过化学反应将原材料转化为有价值的产品, 同时注重安全、环保和可持续发展^[1]。此背景下, 针对化工企业的危险源识别就十分必要, 需要相关人员合理制定管控策略。

3 化工企业重大危险源的类型以及来源

化工企业较为复杂, 所以作业环节的危险源就较多, 为了进行规避, 就需要企业管理者对危险源的来源与类型进行分析(如图1所示)。常见的来源与类型主要包括以下方面。

【作者简介】冉启斌(1986-), 男, 中国重庆人, 本科, 工程师, 从事化工安全研究。

3.1 重大危险源的类型

3.1.1 易燃易爆物质

包括气体、液体和固体化学品,在适当条件下(如高温、火花、摩擦等)易燃、易爆。这些物质一旦泄漏或遇到火源,可能引发火灾、爆炸,造成严重人员伤亡、财产损失及环境污染。常见物质包括石油产品、液化气、天然气、醇类、烃类等。

3.1.2 有毒有害物质

指那些对人体健康、环境有害的化学物质。包括毒气、毒液、毒固体等。如果泄漏或误用,可能造成中毒、窒息、致死或长期健康影响。主要包括氯气、氨气、氢氟酸、氰化物、一氧化碳等。

3.1.3 高温高压环境

涉及在高温、高压条件下运行的化学品和设备,如高温气体、高压气体和液体。可能由于设备故障、操作失误等原因导致设备爆炸或破裂,造成严重后果。常见设备包括反应釜、锅炉、压缩机、储罐等。

3.1.4 腐蚀性物质

具有强腐蚀性,能够破坏金属、设备、皮肤等物质的化学品。泄漏或接触人体可能导致灼伤或设备损坏,严重时可能引发化学灾难。包括浓硫酸、氢氟酸、氢氧化钠等。

3.1.5 反应过程的不稳定性

一些化学反应具有高反应性、放热性或者自激性,容易在失控条件下发生爆炸或火灾。若反应过程失控,可能引发剧烈反应,导致设备爆炸或火灾。一般为聚合反应、氧化还原反应、热解反应等。

3.1.6 放射性物质

在某些化工生产过程中,可能使用或产生放射性物质。泄漏可能导致辐射污染,对人体健康产生严重危害。主要涉及放射性同位素(如钴-60、铯-137等)。

3.2 重大危险源的来源

一是原材料,化工企业使用的原料往往具有危险性,如易燃、腐蚀或有毒性;二是生产工艺,化学反应过程中,部分反应可能释放大量能量或生成有害物质,若反应控制不当,会导致设备爆炸、泄漏等事故;三是储存与运输,化学品的存储设施、管道、运输工具等可能存在故障或管理不当,导致化学品泄漏、溢出或反应;四是设备设施,设备老化、设计缺陷、维护不当、操作失误等都可能造成设备故障,引发事故;五是操作失误,操作人员的失误、缺乏培训或疏忽可能导致危险源的激活或事故发生;环境因素如自然灾害(地震、洪水等)、外部火灾等也可能导致化工企业的重大危险源发生;七是废气、废水与废物,废气、废水和固体废物的处理不当,可能导致有害物质外泄,污染环境或引发事故。

综上,化工企业的重大危险源种类繁多,涉及的风险因素复杂多样,企业需要根据不同的危险源类型与来源,采

取有效的风险识别、评估、控制和应急响应措施,确保安全生产,防止事故发生,保障员工的生命安全和环境的可持续性。

4 化工企业重大危险源的辨识

化工企业的重大危险源辨识是保障企业安全生产、降低事故风险的关键环节。为了有效辨识化工企业中的重大危险源,需要采取科学、系统的对策。

4.1 建立完善的安全管理体系

企业应建立专门的风险管理体系,并明确风险辨识、评估、控制和监控的职责和流程,确保重大危险源得到持续有效地辨识和管理。要求相关人员制定并落实标准化的危险源辨识流程,包括辨识方法、工具、工作标准等。确保全员参与,覆盖从设计、建设到运营的各个环节。还需要定期进行危险源辨识和评估,并根据新的生产工艺、设备变更、法规更新等情况调整和优化辨识方法。

4.2 需要引入系统化的辨识方法和工具

先进工具与方法是识别危险源的关键,首先,可以通过工艺流程图(P&ID),分析生产过程中的每个环节和设备,识别潜在的危险源;其次,可以通过HAZOP方法对工艺流程进行系统分析,识别出潜在的危险源,尤其是在工艺条件偏离时的安全隐患;然后,可以使用事故树分析技术,通过分析事故发生的根本原因,系统识别影响安全的潜在风险源;此外,应通过FMEA方法分析设备故障和工艺缺陷,评估其对整体安全的影响,识别危险源。合适的设备与技术是危险源识别的关键,需要相关人员合理选择^[2]。

4.3 要强化现场安全检查与巡检

工作人员应结合定期的安全检查与巡检,及时发现生产现场的隐患,确保生产过程中可能存在的危险源得到早期识别。要注意的是,一线操作人员对生产环节的危险源有深入了解,应定期组织员工参与危险源辨识,结合他们的实际操作经验,补充完善潜在危险源。这样就能够通过设备的定期检查与维护,发现设备的潜在危险因素,如腐蚀、老化、泄漏等,方便相关人员及时采取相应的维修或更换措施。

4.4 加强员工培训与应急演练

单位应定期对全体员工进行安全培训,提升其对危险源辨识的敏感性,尤其是对新员工和操作人员进行岗前培训,确保他们能在工作中及时识别潜在危险源。还需要定期组织应急演练,模拟重大危险源的事故场景,评估企业应急响应能力,确保在事故发生时能迅速采取有效措施,减少损失。

4.5 强化信息化建设

单位可以借助计算机技术以及信息技术,建立包含化学品、设备、危险源等详细信息的数据库,便于快速检索、评估和管理。然后通过安全管理信息系统对危险源的辨识、评估、控制措施等信息进行集成管理,提升安全管理的效率

和效果。

5 化工企业重大危险源的管控对策

化工企业的重大危险源管控是确保企业安全、稳定生产的重要措施。有效的管控对策能够最大限度地减少事故风险,保障员工生命安全,常见的手段包括以下几种。

5.1 需要建立健全安全管理体系

单位应明确企业各级管理人员和员工的安全责任,建立完善的安全管理制度,确保所有重大危险源得到有效管控。还需要设立专门的安全管理部门,负责危险源管控工作,并根据具体情况组织相关人员进行检查、评估和整改。并且制定明确的安全目标和管控计划,确保危险源的管控措施可追溯、可评估,做到目标明确,任务清晰。

5.2 应积极开展风险评估与分类管理

单位管理者应定期对危险源进行风险评估,评估内容包括危险源的发生概率、可能后果以及风险的可接受性,根据评估结果进行分类管理。然后根据风险等级将危险源分为高风险、中等风险和低风险,并根据不同类别采取差异化的管控措施。并且随着生产条件的变化、设备更新、原料更换等,动态更新危险源的评估与管控措施,确保长期有效。

5.3 需要进行技术措施与防护设施建设

单位需要采用先进的自动化控制、监测系统,如过程控制系统、泄漏检测系统、气体报警系统等,及时监控重大危险源的风险。然后对重大危险源应配置相应的物理防护设施,如防爆、隔离、通风、压力释放装置等,减少事故发生时的影响范围^[3]。还需要在关键设备和工艺环节设置自动化连锁系统,在出现异常时能够及时切断、自动报警、自动关闭或启动安全保护措施。

5.4 需要制定严格的操作规程与标准

化工企业需要针对每一个重大危险源,编制严格的操作规程,并确保操作人员按照规程进行操作。确保所有操作、检修、维护工作按照标准化流程进行,减少人为失误和操作不当引发的事故。还需要对涉及重大危险源的特种作业人员(如高空作业、焊接、化学品操作等)进行严格的资格审查与培训,确保他们具备相应的安全操作技能。

5.5 应进行严格的设备管理与维护

设备的可靠性和稳定性是防控危险源的重要基础。通过定期的设备检查、检测与维修,确保设备在良好的状态下运行,防止因设备故障引发的事故。这就要求化工企业从设计、安装到使用、报废的全过程管理设备,确保设备符合安全要求,及时淘汰或替换老化和不符合标准的设备。还需要对关键设备配置备用设备,避免设备故障对生产造成长时间影响。

5.6 需要建立完善的应急预案与应急响应

针对各类重大危险源,单位需要制定详细的应急预案,包括火灾、泄漏、爆炸、化学品泄漏等突发事件的应急处置方案。还需要定期组织应急演练,确保员工能够熟悉应急预案的具体操作程序,提升事故发生时的应急响应能力^[4]。并且储备充足的应急救援物资、设备和人员,确保应急处置措施能够迅速有效地启动。

5.7 需要强化安全文化建设

安全文化建设可以提升工作人员的责任感以及安全意识,也是危险源管控的关键,作业环节,就需要单位通过定期的安全培训、宣传和教育,提升全员的安全意识,使员工能主动发现和报告潜在的危险源。还可以通过奖励机制,鼓励员工提出安全改进建议,参与危险源辨识和管控,提高员工参与感和责任感。通过上述手段,将安全文化融入企业日常管理和生产工作中,形成全员、全过程、全方位的安全管理文化。(八)应强化监督与检查机制监督与检查可以在第一时间发现危险源,规避危险的扩大,也就成为危险源防范的关键,需要企业定期组织安全检查,特别是对重大危险源进行专项检查,确保管控措施得到落实。检查环节,还需要建立隐患排查和整改机制,一旦发现重大危险源管理上的薄弱环节,应及时整改,消除潜在风险。为了规避内部检查存在的懈怠状况,还可以邀请外部专家或第三方安全评估机构对企业的危险源管控措施进行评估和审计,确保风险管控措施的有效性。

综上,化工企业重大危险源的管控是一个系统工程,需要结合风险评估、技术防控、操作管理、应急响应等多个方面,实施全方位的安全管理措施。

6 结语

重大危险源应急管理是企业安全管理的重要防线,关系到人民群众生命财产安全、社会安全稳定、企业生存发展。危险化学品重大危险源企业要以预防为主,从人、物、环境、管理等方面采取措施,全面建立科学、系统、先进的事故预防体系,确保工艺技术的安全可控,设备设施、人员和管理。

参考文献

- [1] 曹玲茹. 基于深度学习的化工企业危险行为识别算法研究[D]. 河北师范大学, 2024.
- [2] 胡毅,张永平,李志强,等. 化工企业重大危险源监测预警系统设计与实现[J]. 软件, 2024, 45 (06): 56-59+78.
- [3] 徐嘉乐,沈连捷,虞斌. 石油化工企业危险废物自行处理处置现状分析[J]. 石油化工技术与经济, 2022, 38 (02): 9-12.
- [4] 胡益新,孙丽娜,高鸚鵡. 化工企业危险化学品的仓储管理分析[J]. 化工管理, 2022, (17): 89-92.

New process for recycling ammonia containing condensate in chemical industry and co producing ammonium bicarbonate

Jingwei Yu Xiaolong Zhu Wei Cheng Buchao Zhang

Xi'an Aerospace Source Power Engineering Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710000, China

Abstract

In response to the difficult problem of treating ammonia containing condensate in the coal chemical industry, this article adopts a new three-step process of "pretreatment stripping separation carbonization synthesis" to achieve efficient recovery and directional conversion of ammonia nitrogen resources in ammonia containing condensate. The results showed that the process significantly improved the separation efficiency and reaction selectivity of NH_3 and CO_2 by optimizing the flash tank, precise control of the stripping tower, and innovative design of the ammonium bicarbonate synthesis unit, resulting in a product purity of over 98.7%. The operational data shows that the resource consumption is better than the design value, with an annual output of 19000 tons of ammonium bicarbonate, an annual income of 11.4 million yuan, a static investment payback period of about 4.6 years, and a NO_x emission reduction penalty of 3 million yuan per year, which has both economic and environmental benefits.

Keywords

chemical ammonia containing condensate; Recycling; Co production of ammonium bicarbonate; workmanship

化工含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺

于经伟 朱晓龙 程伟 张步超

西安航天源动力工程有限公司, 中国·陕西 西安 710000

摘要

针对煤化工行业含氨凝液处理难题, 本文采用“预处理-汽提分离-碳化合成”三步法新工艺, 实现了含氨凝液中氨氮资源的高效回收与定向转化。结果表明, 该工艺通过闪蒸罐优化、汽提塔精确控制及碳酸氢铵合成单元创新设计, 显著提升了 NH_3 与 CO_2 的分离效率与反应选择性, 产品纯度达98.7%以上。运行数据显示, 资源单耗优于设计值, 年产量1.9万吨碳酸氢铵, 年收入1140万元, 静态投资回收期约4.6年, 同时减少 NO_x 排放罚款300万元/年, 兼具经济与环保效益。

关键词

化工含氨凝液; 循环利用; 联产碳酸氢铵; 工艺

1 引言

煤化工水煤气变换工段中, CO 在催化剂作用下生成 H_2 的同时伴随副反应产生微量氨, 这些氨易富集于工艺冷凝液中形成高氨氮废水。传统热汽提法处理此类含氨凝液时, 尾气因成分复杂难以直接利用, 通常采用焚烧或硫回收方式处置, 但此过程不仅造成氮氧化物排放超标, 还引发设备腐蚀与能源浪费等问题。据统计, 每吨含氨凝液的处理需消耗约 0.3 吨蒸汽, 年运行成本高达千万元以上, 显著增加企业经济负担。针对上述问题, 本研究提出一种含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵的新工艺, 通过精准调控组分浓度与优化反应耦合条件, 将废水中氨氮资源化转化为农用氮肥碳酸氢铵。该工艺基于氨的化学特性, 结合吸收、解析与结晶等

单元操作, 实现污染物高效分离与定向转化, 从而大幅降低废水处理能耗并减少二次污染风险。

2 现有工艺存在问题分析

2.1 硫回收工段焚烧缺陷

硫回收工段中含氨尾气焚烧处理存在显著技术缺陷, 其核心问题集中于氮氧化物生成与催化剂失活两方面。制硫炉内 1200°C 高温环境下, NH_3 部分氧化反应不可避免地生成 NO_x , 其化学路径涉及 NH_3 的热分解及与氧气的氧化反应。当尾气中 NH_3 含量超过 5% 时, NO_x 浓度可达 $200\text{--}300\text{ mg/Nm}^3$, 远超《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) 规定的 100 mg/Nm^3 限值, 导致排放超标并加剧大气污染。同时, 残余 NH_3 与 SO_2 在系统内发生副反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 该化合物进一步转化为硫酸盐沉积于 Claus 催化剂表面, 引发催化剂硫酸盐化现象, 改变了催化剂表面活性位点的化学性质, 显著降低了其对 H_2S 选择性氧化的

【作者简介】于经伟(1995-), 男, 中国山东青岛人, 硕士, 工程师设计员, 从事能源化工废气治理研究。

催化效率,导致催化剂寿命缩短30%~40%,增加运行成本与维护频率。上述问题相互作用形成恶性循环,高温焚烧虽可部分消除NH₃,但伴随NO_x生成与催化剂性能劣化,工艺整体效率受到严重制约。

2.2 火炬焚烧问题

火炬焚烧处理含氨尾气面临不完全分解与能耗过高的双重挑战。在火炬系统中,尾气停留时间不足导致NH₃分子难以充分裂解,其分解效率显著受限于反应动力学条件,未完全分解的NH₃在高温条件下易与酸性气体生成铵盐气溶胶,这些颗粒物随烟气扩散后沉降于周边土壤,造成局部区域氮素累积,对生态环境形成潜在威胁。同时,火炬操作需维持较高温度以确保燃烧效率,但此过程依赖外部燃料补充,尤其当尾气热值较低时,天然气消耗量显著增加,导致运行成本居高不下;而能源浪费问题进一步凸显传统火炬技术的经济性短板。此外,火炬燃烧过程中复杂的化学反应路径使得尾气组分变化难以精确控制,增加了污染物排放的不确定性。为此,工艺优化需从反应条件与能量利用效率入手,通过延长气体停留时间或引入辅助技术提升NH₃分解率,同时探索余热回收与替代燃料方案,降低能源损耗。

3 工艺改造方案

化工含氨凝液处理采用“预处理-汽提分离-碳化合成”三步法技术路线,实现资源高效回收与污染物定向转化。首先通过闪蒸操作对含氨凝液进行预处理,利用温度与压力变化促使溶解性工艺气如H₂、CO等从液相中逸出并回收,显著降低后续单元的处理负荷。闪蒸后的凝液进入汽提塔进行精馏分离,通过优化操作参数调控NH₃与CO₂的摩尔比至1:1-1.2范围,确保反应物浓度满足碳酸氢铵合成需求。随后,在碳化合成阶段,NH₃与CO₂在水相环境中直接反应生成目标产物NH₄HCO₃,此一步法工艺通过强化气液传质与反应动力学特性,提升产品纯度至98.7%以上。反应体系中水作为介质不仅促进NH₃与CO₂溶解,还为离子化过程提供稳定环境,从而保证产物结晶质量。

4 技术方案实施

4.1 含氨凝液汽提单元设计

4.1.1 闪蒸罐优化

闪蒸罐在0.65 MPa压力和70℃温度条件下运行,基于亨利定律($H_{NH_3}=0.76 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$),通过调节气液平衡实现溶解态H₂与CO的高效脱除,脱除率可达90%。此过程充分利用了气体溶解度随压力降低而减小的热力学特性,确保后续汽提分离单元负荷显著降低。而水洗塔采用规整填料,其比表面积达250 m²/m³,为气液两相传质提供充足接触界面,同时软水喷淋密度设定为8 m³/(m²·h),以强化传质效率并减少液泛现象的发生。NH₃回收率在该条件下超过95%,得益于水对氨的良好溶解性能以及填料结构对气液分布均匀性的优化。水洗塔的设计不仅实现了NH₃的高效捕集,

还有效避免了尾气中氨氮的二次排放问题。上述操作参数的选择与设备设计紧密结合了物化性质与工程实践需求,确保工艺稳定性与经济性兼顾,为含氨凝液中氨氮资源的高效回收提供了可靠保障,同时为后续碳酸氢铵合成奠定了优质原料基础^[1]。

4.1.2 汽提塔运行

汽提塔塔板结构与热力学条件的精确控制直接决定了NH₃与CO₂的分离效率及气相摩尔比的调控精度,本文采用25层浮阀塔板设计,通过调节汽液比在0.8-1.2范围内,确保气液两相充分接触并实现高效传质。通过优化浮阀塔板的开孔率与气液流动特性,避免了漏液与雾沫夹带现象的发生,同时提升了操作弹性。基于NH₃-CO₂-H₂O三元相图的热力学分析,塔顶温度严格控制在105℃,塔底温度维持在130℃,利用各组分在不同温度下的挥发度差异实现选择性分离。此条件下,NH₃与CO₂在气相中的摩尔比稳定在1.05,为后续碳酸氢铵合成提供理想反应物配比。热力学分析表明,温度梯度的合理分布不仅促进了NH₃的高效脱除,还有效抑制了CO₂过量逸出导致的资源浪费。汽提塔运行过程中,操作参数的选择兼顾了分离效率与能耗平衡,确保工艺稳定性与经济性协调统一。

4.2 碳酸氢铵合成单元创新

4.2.1 反应机理

碳酸氢铵合成单元通过优化反应机理与工艺设计实现高效资源转化,其核心在于含氨尾气中NH₃与CO₂比例的预先调控为后续反应提供了理想条件。在该单元中,用水吸收NH₃的同时引入CO₂,一步法完成NH₄HCO₃的生成反应。液相体系中,NH₃溶解后形成NH₄⁺与OH⁻,与CO₂溶于水生成的HCO₃⁻直接反应生成目标产物NH₄HCO₃。此过程涉及两步化学反应路径:首先部分NH₃与CO₂和H₂O生成中间体(NH₄)₂CO₃,随后进一步与CO₂反应转化为NH₄HCO₃。通过液相循环吸收强化传质效率,逐步形成碳酸氢铵饱和溶液,再经离心分离获得符合GB3559—2001国家标准的固体产品。但值得注意的是,在反应过程中工作人员要严格控制液相组成与操作条件,避免副产物累积影响产物纯度,从而提升了原料利用率^[2]。上述工艺充分利用了气液相间传质与化学反应的协同作用,结合热力学与动力学原理优化反应路径,确保目标产物选择性与结晶质量。该工艺涉及的总化学反应如下:

4.2.2 设备选型

碳酸氢铵合成单元的设备选型围绕主碳化塔与离心分离装置展开,其设计参数与操作条件经过精确优化以满足工艺需求。主碳化塔规格为 $\phi 3.2 \times 24 \text{ m}$,内置蛇管冷却器,换热面积达400 m²,NH₃与CO₂在液相中反应生成NH₄HCO₃的过程伴随显著放热($\Delta H = -84.5 \text{ kJ/mol}$),蛇

管冷却器通过移除反应热维持体系温度稳定,科学控制局部过热现象,避免其出现过大的副反应。在控制晶浆密度过程中,要将其控制在30%~35%范围,在保证晶体充分生长的基础上,避免其浓度过高,从而引发晶簇现象,全面提升产品结晶质量与分离效率。而离心分离选用卧式螺旋离心机,转速设定为2500 rpm,利用离心力场实现固液高效分离,将母液循环率控制在70%~75%,通过部分母液回流至碳化塔补充反应物浓度,显著提高原料利用率并减少废水排放^[3]。

5 技术经济评价

5.1 运行指标对比

某年产180万t煤制甲醇项目于2017年10月成功实施了含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺,其运行结果表明该技术具备显著的技术经济优势。通过对实际运行数据与设计指标的对比分析,发现各项资源单耗均优于预期水平,含氨尾气消耗从设计值1866.7Nm³/t降至1207.7Nm³/t,软水单耗从0.239t/t优化至0.236t/t,电力消耗也由44.3kWh/t下降至35.0kWh/t,体现了工艺对能源和物料的高效利用。循环水与新鲜水单耗分别从138.1t/t和2.9t/t降低至126.0t/t和1.8t/t,进一步验证了水资源节约效果。蒸汽单耗虽略有上升,但整体热能利用率仍符合预期。值得注意的是,脱硫剂完全退出使用,碳铵添加剂与氮气消耗量极低,说明工艺在环保与经济性方面实现了双重优化(见表1)。

运行结果表明,该工艺不仅能够完全处理煤化工项目产生的含氨凝液,还为全厂生产与检修计划提供了可靠保障。通过将污染物转化为高附加值的碳酸氢铵产品,有效降低了废水处理成本并创造了额外经济效益。从技术角度看,工艺通过精准调控反应条件与优化设备选型,显著提升了资源回收率与产品纯度;从经济角度看,较低的单耗指标直接减少了运行成本,同时避免了传统处理方式中尾气焚烧或排放带来的环境风险与额外支出^[4]。

表1 运行指标对比

序号	名称	设计单耗	实际单耗
1	含氨尾气	1866.7Nm ³ /t	1207.7m ³ /t
2	软水	0.239t/t	0.236t/t
3	电	44/3Wh/t	35.0kWh/t
4	循环水	138.1t/t	126.0t/t
5	新鲜水	2.9t/t	1.8t/t
6	蒸汽	0.07t/t	0.15t/t
7	脱硫剂	0.17t/t	--
8	碳铵添加剂	0.04	0.05t/t
9	氮气	0.24	--

5.2 经济效益

经济效益分析表明,其投资与收益结构合理,且具备长期可持续性。目前,该项目装置建设费用为5200万元,通过年产1.9万吨NH₄HCO₃实现经济价值,按市场单价600元/吨计算,年收入达1140万元,静态投资回收期约为4.6年,着重体现了工艺的技术可行性。同时,上述工艺通过将含氨凝液中的氨氮转化为高附加值农用氮肥,规避了传统处理方式中尾气焚烧或排放带来的二次污染问题,同时减少了NO_x排放罚款约300万元/年,显著降低了环境成本,进一步缩短了实际投资回收周期,全面提升项目的经济效益。从运营角度看,工艺通过优化资源单耗与提高原料利用率,降低了运行成本,增强了盈利能力,环境成本节约部分直接转化为企业的额外收益,凸显了绿色化工技术在经济效益与环保效益上的协同作用。综合分析表明,该工艺不仅解决了煤化工行业含氨废水处理难题,还将污染物转化为可销售产品,实现了经济价值与环境责任的统一^[5]。

6 结语

综上所述,本文研究了化工含氨凝液循环利用联产碳酸氢铵新工艺,从工艺缺陷分析到技术方案实施,系统阐述了该工艺的技术原理、设备选型与运行效果。研究表明,新工艺通过优化反应条件与设备设计,成功将含氨凝液转化为高附加值的碳酸氢铵产品,解决了传统焚烧工艺中NO_x超标、催化剂失活及能耗过高等问题,显著降低了环境成本与运行费用。经济效益分析进一步验证了其长期可持续性,为煤化工行业的绿色转型提供了重要参考。未来研究可围绕提升工艺智能化水平展开,如引入在线监测与自动控制系统,以进一步提高操作精度与资源利用率;同时探索副产物综合利用途径,开发更多高附加值产品,推动化工行业向资源节约型与环境友好型方向发展,助力实现“双碳”目标下的可持续发展战略。

参考文献

- [1] 王岩森,侯丹丹,祁丽亚,等. 水性聚氨酯增强聚乙烯醇凝胶材料的制备及性能[J]. 石油化工,2023,52(4):498-506.
- [2] 林姝彤. 水泥窑尾气中氨的固体酸吸收及循环利用技术研究[D]. 北京:北京化工大学,2023.
- [3] 王玥晖. 多功能聚氨酯基油水分离膜的可控设计及性能研究[D]. 吉林:吉林大学,2024.
- [4] 杨海霞. 高锂离子迁移数凝胶聚合物电解质用于锂金属电池[D]. 北京:北京化工大学,2023.
- [5] 王辉. 气化装置外排废水氨氮高分析与处理[J]. 广州化工,2024,52(8):170-172,185.

Analysis of welding quality defects and control measures of petrochemical pressure vessels

Xiaoli Cai

China National Petroleum Sixth Construction Co., Ltd., Qinzhou, Guangxi, 535000, China

Abstract

Petrochemical pressure vessels are subjected to high temperature, high pressure, and corrosive media during the production process, and the welding quality directly affects the safety and service life of the equipment. However, various defects such as porosity, cracks, and lack of fusion are prone to occur during the welding process, which may lead to equipment failure and even safety accidents. This article focuses on the welding quality issues of petrochemical pressure vessels, analyzes the classification, causes, and impact of welding defects on equipment operation, and proposes a series of control measures, including the application of advanced welding technology, material selection and management, construction quality control, application of non-destructive testing technology, and improvement of quality management system, to improve welding quality and ensure the safe operation of pressure vessels.

Keywords

petrochemical pressure vessel; welding quality; welding defects; control measures; Non-destructive testing

石油化工压力容器焊接质量缺陷与控制措施分析

蔡肖莉

中国石油天然气第六建设有限公司, 中国·广西 钦州 535000

摘要

石油化工压力容器在生产过程中承受高温、高压和腐蚀性介质, 焊接质量直接影响设备的安全性和使用寿命。然而, 焊接过程中容易产生各种缺陷, 如气孔、裂纹、未熔合等, 这些缺陷可能导致设备失效, 甚至引发安全事故。本文围绕石油化工压力容器焊接质量问题, 分析焊接缺陷的分类、成因及其对设备运行的影响, 并提出一系列控制措施, 包括先进焊接技术的应用、材料选择与管理、施工质量控制、无损检测技术的应用及质量管理体系的完善, 以提高焊接质量, 确保压力容器的安全运行。

关键词

石油化工压力容器; 焊接质量; 焊接缺陷; 控制措施; 无损检测

1 引言

石油化工行业对压力容器的质量要求极为严格, 而焊接作为其制造和维修过程中最重要的工艺环节, 直接影响设备的结构完整性和运行安全。在焊接过程中, 由于材料特性、工艺控制、环境因素等影响, 容易出现不同类型的缺陷, 导致设备使用寿命缩短甚至发生失效。因此, 研究焊接缺陷的类型、成因及其对设备的影响, 并采取有效的控制措施, 具有重要的工程价值和现实意义。

2 焊接质量概述

2.1 石油化工压力容器焊接的特点

由于生产条件的关系, 石油化工压力容器承受高温、高

压、腐蚀性介质的工况条件, 对焊后质量要求高。焊接是连接两种或更多种材料最常见且成本低的方法, 其优劣直接影响着设备的密封性、强度和工作寿命。石油化工压力容器的焊接特点有: 焊接材料大多为耐高温、耐腐蚀的特种合金钢或复合材料, 焊接时对热输入量要求严格, 防止组织的转变和性能的恶化; 焊接多为多层多道的施焊方式, 以保证焊缝质量均匀, 避免焊缝存在应力集中点; 焊接方法多变, 压力容器大多结构复杂, 焊缝形式多样, 施焊方法也有所差异; 焊后的焊缝检测方法多, 其检测设备繁多, 又关系到其最终质量与使用安全, 外观检测、射线或超声检验是必不可少的^[1]。

2.2 影响焊接质量的关键因素

焊接质量受多种因素影响, 主要包括材料、工艺、环境和操作技术等方面。首先, 材料的化学成分、组织结构及杂质含量对焊接质量影响显著, 特别是含碳量和合金元素会影响焊缝的力学性能和裂纹敏感性。其次, 焊接工艺的合理性决定了焊缝的质量, 如焊接方法、焊接顺序、预热及后热

【作者简介】蔡肖莉(1999-), 女, 中国广西合浦人, 本科, 助理工程师, 从事压力容器设备焊接研究。

处理等都需要严格控制,以减少焊接应力和变形。环境因素同样重要,湿度、温度及风速等都会影响焊接过程中熔池的形成及气体的逸出,从而影响焊接接头的质量。焊工的操作技能和经验直接决定焊接过程的稳定性和焊缝成形的质量,熟练的焊工能有效避免缺陷的产生,提高焊接质量的可靠性。

3 焊接质量缺陷分析

3.1 焊接缺陷的分类

焊接缺陷为指焊缝或热影响区中存在的有损结构完整性和使用安全的不理想现象,不同的焊缝存在相应的成因及现象,按成因和现象差异可以划分为几种类型。气孔类的焊接缺陷指焊缝及热影响区中熔池内未逸出的气体残留在焊缝中造成的圆形或椭圆的气孔现象,使焊缝不致密的现象。裂纹类的焊接缺陷为热裂纹、冷裂纹、再热裂纹等,呈沿焊缝或母材扩展的现象,有极大危害性。未熔合与未焊透为焊缝金属与母材之间、焊道之间无熔化的冶金结合现象,使接头强度降低的现象。夹渣现象为焊缝中的非金属夹杂物,熔渣未浮出熔池造成的缺陷,使焊缝均匀性与抗腐蚀性受影响。咬边、焊瘤、凹陷现象为焊缝表面现象,使焊缝承载能力降低,应力集中的应力集中度增大,从而使焊接接头稳定性减弱,危及设备正常运转^[2]。

3.2 焊接缺陷的主要成因

导致焊接缺陷产生的原因通常为材料、工艺、环境以及操作技术等诸多影响因素。其中,材料因素是影响焊接质量的主要因素,焊接材料本身的化学成分、纯度以及焊材表面状态等都会对焊接产生直接影响。母材或焊材中硫、磷含量高易造成焊缝出现裂纹或者夹渣缺陷。其次是焊接工艺不当,焊接的方法和焊接顺序及热输入控制、焊前焊后预热与保温都影响焊接质量,过大或者过低的焊接热输入也会引起焊缝组织不良,降低焊缝强度及韧性;焊前焊后预热不足易造成冷裂纹,焊接速度快会造成冷却速度过快形成硬度组织,使焊缝发硬,存在硬脆的倾向。第三,环境因素也会对焊缝质量产生一定影响,通常湿度过大焊缝易出现气孔;环境空气流动快容易造成保护气体保护失效,引起焊缝氧化。最后是焊工操作技术水平也有较大差异,焊接角度与速度、移动的速度、焊接的填充的方式不正确,也都会影响到焊缝的成形。焊接过程中,如不能按照操作要求进行操作会导致未熔合、未焊透、焊缝咬边等缺陷。

3.3 焊接缺陷对设备运行的影响

压力容器存在焊接缺陷,严重影响压力容器的运行安全和使用寿命,严重者还将导致压力容器的失效。一方面,焊接缺陷会导致焊缝的强度降低,以致设备承受高温、高压或者交变载荷运行时出现破坏,裂纹会在运行过程中不断扩展,最终导致焊缝破坏产生泄漏甚至爆炸;另一方面,焊接缺陷会影响压力容器的密封性,特别是承装腐蚀性介质

的压力容器,由于未熔合、未焊透、气孔等缺陷会在焊接缝形成应力集中点,腐蚀介质通过焊缝进入容器内部,使得容器钢材的腐蚀、疲劳损伤加剧;再一方面,焊接夹渣、气孔等缺陷导致的焊接缝耐腐蚀性能下降,在压力容器承受恶劣工况运行时压力容器材料容易被介质所腐蚀,造成压力容器壁减薄或穿孔;焊缝成形缺陷中的咬边、焊瘤,会引起应力集中现象,提高焊缝的脆性断裂风险,降低压力容器设备长周期运行的稳定性。避免压力容器焊接缺陷的出现是防止焊缝质量降低而影响压力容器运行安全和使用寿命,焊接工艺操作过程缺陷的严格控制和焊后无损检测的及时探伤复验是防止和解决压力容器焊接缺陷的重要手段^[3]。

4 石油化工压力容器焊接质量缺陷措施分析

4.1 先进焊接技术的应用

为了有效控制焊接质量缺陷,提高石油化工压力容器的可靠性,先进焊接技术的应用至关重要。目前,广泛采用的焊接技术包括埋弧自动焊、气体保护焊、窄间隙焊接技术以及激光-电弧复合焊等。埋弧自动焊因其焊接速度快、熔深大、焊缝质量稳定等特点,被广泛应用于厚壁压力容器的制造,能有效减少未熔合和未焊透缺陷。气体保护焊(如TIG和MAG焊)则凭借其优异的电弧稳定性和熔池控制能力,能够减少气孔、夹渣等缺陷,适用于焊接高合金耐腐蚀材料。窄间隙焊接技术对于厚壁容器的焊接具有重要意义,其主要特点是减少坡口角度和填充焊道数量,从而降低焊接变形和残余应力,提高接头致密性。除了焊接方法的改进,智能焊接技术的应用也对焊接质量提升起到了关键作用。在焊接过程监控方面,采用实时热像检测系统和电弧光谱分析技术,可动态识别焊接过程中的熔池状态和缺陷形成趋势,及时调整焊接参数,以避免质量缺陷的产生。

4.2 材料选择管理

材料的选择和管理是保证焊口质量的前提条件。石油化工压力容器焊材多选用了低合金钢、不锈钢、双相不锈钢、镍基合金等,这些材料在高温高压且处于腐蚀介质状态下工作的稳定性直接关系到焊口质量。不同类别的材料其焊接性各不相同,比如低合金钢焊接易形成氢裂纹,不锈钢焊接易产生热裂纹,双相不锈钢焊接对铁素体、奥氏体成分比例有严格控制,铁素体和奥氏体比例合适才能保证耐蚀性和力学性能等。为使焊材与母材匹配选用应严格执行材料选用规范标准,如ASME、GB150等,选用具有良好可焊性的材料,焊材(焊条、焊丝、焊剂)的碳含量、硅、硫、磷等成分应严格受到控制,以免杂质的掺入对焊口质量造成不良影响。在材料管理上,一方面要建立健全焊材储存与标识制度。焊材要在干燥环境中储存,焊条和焊剂使用前要进行烘干处理,以保证除去吸附水,焊接过程中避免产生氢裂纹。另一方面要严格执行焊材领用和回收管理办法,坚决避免焊材使用混乱、混淆的情况发生。

4.3 施工过程质量控制

施工过程的质量管理。焊前检查、焊接、焊后处理是施工过程的关键环节,即焊接前进行母材及焊材质量检查,按技术文件要求进行坡口加工,检查其是否符合相应的技术要求,坡口加工后的表面不应存在裂纹、氧化层以及杂质;制定相应的焊接工艺,包含焊接方法、各焊接层间温度控制及焊接的预热要求等,如厚壁压力容器,应要求在焊接时进行150~250℃的预热,可降低冷裂纹。焊接过程中要合理控制焊接顺序、焊接方法等,减小焊接的残余应力及焊接变形量,如尽量采用对称焊、分段退焊方式,减小焊缝的焊接变形量,提高焊缝均匀性;合理控制焊接的焊接电流、焊接速度及电弧长度等,可以降低焊缝的熔深浅及过烧程度,避免或减小未熔合及气孔缺陷。焊后处理有清理焊缝表面、清理焊缝表面及焊渣、消除应力热处理等,对于厚壁压力容器或承受较高应力的构件进行消除应力退火处理,减小焊接残余应力的数值,防止发生裂纹的延伸;在对焊缝进行焊后处理,如焊接后可对焊缝进行酸洗钝化,以提高耐腐蚀性,延长使用周期。

4.4 无损检测技术的应用

无损检测技术是确保焊接质量、发现焊接缺陷的有效手段,常见的方法包括射线检测(RT)、超声检测(UT)、磁粉检测(MT)和渗透检测(PT)。射线检测适用于检测内部缺陷,如气孔、未熔合、裂纹等,其检测精度可达0.1mm。超声检测利用高频声波反射原理,能够有效发现焊缝内部缺陷,适用于厚壁压力容器的质量检测。磁粉检测和渗透检测主要用于发现表面或近表面缺陷,适用于检测细微裂纹和焊缝表面缺陷。

4.5 质量管理体系的完善

建立科学、系统的质量管理体系是提高石油化工压力容器焊接质量的核心保障。由于压力容器在石油化工行业中承受高温、高压和腐蚀性介质的作用,其焊接质量直接关系到设备的安全性和稳定性。因此,需要从管理制度、人员培训、质量监控和技术改进等多个方面构建完善的质量管理体系,以有效降低焊接缺陷的发生率。健全焊接质量管理制度。应制定符合国家标准(如GB150《压力容器》、NB/T 47014《承压设备无损检测》)及国际规范(如ASME、API标准)的质量管理文件,确保焊接全过程具有明确的技术要求和质量控制标准。此外,企业应建立焊接工艺评定体系,严格按照焊接工艺规程(WPS)进行施工,确保焊接参数的稳定性。同时,需实行焊工持证上岗制度,定期考核焊接操作人员的

技能水平,杜绝无证或技术水平不达标人员参与焊接作业。

加强焊接质量监督与过程管理。在焊接生产过程中,质量管理应覆盖焊前准备、焊接过程控制、焊后检测及数据追溯等环节。焊前需对母材、焊材进行严格检验,确保其符合技术标准,并检查坡口加工质量、预热温度和装配精度。在焊接过程中,应安排专职质量监督人员对焊接参数、焊接环境及操作规范进行实时检查,防止焊工因操作不当导致缺陷的产生。此外,还可采用智能焊接监控系统,对焊接电流、电压、焊接速度等关键数据进行记录和分析,确保焊缝质量处于受控状态。焊后需进行全方位的无损检测,并对焊接数据进行存档,便于质量追溯和分析。建立焊接质量追溯系统。压力容器焊接质量管理的一个关键环节是确保焊接过程的可追溯性。应建立数字化焊接质量管理系统,将焊接工艺参数、焊接材料、焊工信息、检测结果等数据录入数据库,以便在设备运行过程中进行质量分析和缺陷追踪。若某设备在运行过程中发生焊缝泄漏事故,可通过追溯系统快速查找到该焊缝的焊接工艺及检测记录,以分析问题根源,并优化后续焊接工艺。最后,推行第三方质量监督和认证。在大型石油化工压力容器的制造过程中,企业可引入第三方质量监督机构,如中国特种设备检测研究院(NDT)、ASME认证机构等,对焊接质量进行独立检查和审核。通过第三方检测,可以增强焊接质量控制的公正性,同时发现内部质量管理体系的薄弱环节,促进企业改进焊接管理水平。

5 结语

石油化工压力容器焊接质量对设备的安全性和稳定性至关重要。焊接缺陷的存在会影响设备的承载能力和长期运行效果,甚至引发严重安全事故。因此,必须通过优化焊接技术、合理选择和管理焊接材料、加强施工质量控制、采用先进的无损检测手段以及完善质量管理体系等措施,来提高焊接质量,确保设备的可靠性和使用寿命。未来,应进一步加强焊接工艺研究,提高检测手段,促进焊接技术的持续改进,以满足石油化工行业日益增长的安全与质量要求。

参考文献

- [1] 张伟. 石油化工压力容器焊接质量控制技术研究[J]. 化工管理, 2020, (12): 45-47.
- [2] 李强. 压力容器焊接质量缺陷分析及控制措施[J]. 石油化工设备技术, 2019, 40(04): 23-26.
- [3] 王磊, 陈建华. 石油化工压力容器焊接工艺及质量控制探讨[J]. 现代焊接, 2021, 37(06): 56-58.

Application of borneol in pharmaceutical field and its manufacturing technology progress

Bin Chen Wei Chen* Jing Zheng Wentao Ding Wenlian Zhou

Zhejiang Zhengrong Spice Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, 324300, China

Abstract

As a kind of traditional Chinese medicine, borneol has a wide range of application value in the field of medicine, especially in anti-inflammatory and analgesic, enlightenment and awakening, heat and detoxification. With the development of modern medicine, borneol is gradually applied in all kinds of drug preparations, including injections, ophthalmic drugs, topical skin preparations, etc., which significantly improves the efficacy and convenience of drugs. In terms of manufacturing technology, the production of borneol has experienced the technological innovation from natural extraction to chemical synthesis, and has realized the quality stability and high efficiency of production. In the modern preparation process, through the advanced extraction and separation technology and green synthesis methods, we not only improve the purity of the borneol, but also significantly reduce the production cost and environmental burden. This paper systematically analyzes the application status of borneol in the pharmaceutical field, and discusses the latest progress of borneol manufacturing technology, aiming to provide theoretical support and technical guidance for the further development of borneol in modern medicine.

Keywords

borneol; medical application; anti-inflammatory analgesia; preparation technology; quality control

冰片在医药领域的应用及其制造技术进展

陈斌 陈渭* 郑璟 丁文涛 周文莲

浙江正荣香料有限公司, 中国·浙江衢州 324300

摘要

冰片作为一种传统中药材,在医药领域具有广泛的应用价值,尤其是在消炎镇痛、开窍醒神、清热解毒等方面表现出显著疗效。随着现代医学的发展,冰片逐渐应用于各类药物制剂中,包括注射剂、眼科药物、皮肤外用制剂等,显著提高了药物的疗效与使用便利性。在制造技术方面,冰片的生产经历了从天然提取到化学合成的技术革新,实现了质量的稳定性和生产的高效性。现代制备工艺中,通过先进的提取分离技术和绿色合成方法,不仅提高了冰片的纯度,还显著降低了生产成本和环境负担。本文系统分析了冰片在医药领域的应用现状,探讨了冰片制造技术的最新进展,旨在为冰片在现代医药中的进一步开发提供理论支持和技术指导。

关键词

冰片; 医药应用; 消炎镇痛; 制备技术; 质量控制

1 引言

冰片作为一种传统中药材,最早记载于中国古代医药典籍中,因其具有清热解毒、通窍醒神的独特疗效,在中医临床中广泛应用于治疗各种炎症、感染及神志昏迷等病症。随着现代医药技术的不断发展,冰片的药理活性成分及作用机制被逐渐揭示,其在现代制剂中的应用得到进一步拓展,不仅用于传统的中药配伍,还广泛应用于现代注射剂、皮肤外用制剂、眼科药物等领域。在制备技术方面,传统的天然

冰片主要依赖于植物龙脑香的提取,而合成冰片的出现为解决天然资源受限和质量不稳定的问题提供了有效的途径。近年来,通过现代化工艺与绿色技术的结合,冰片的生产过程在质量控制、环境保护和成本控制方面取得了显著进展,进一步推动了冰片在医药领域的广泛应用和产业化发展。本文将围绕冰片的医药应用与制造技术进展进行全面分析,探讨其在现代医学中的发展潜力。

2 冰片的基本概述

2.1 冰片的化学成分与性质

冰片的主要化学成分为龙脑(Borneol),属于单萜类化合物,具有较强的挥发性和芳香气味,化学结构为双环醇,分子式为C₁₀H₁₈O,分子量154.25。在室温下,冰片为无色或白色晶体,质地脆硬,易碎,具有特殊的清凉香气,溶

【作者简介】陈斌

【通讯作者】陈渭(1985-),男,中国浙江开化人,本科,工程师,从事林产化工研究。

于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂，在水中的溶解度较低。冰片的理化性质使其在药物制剂中具有较好的穿透性和扩散性，能够有效促进药物通过皮肤或黏膜屏障。冰片具有良好的热稳定性，在常规制剂工艺中能够保持较高的药效成分活性，但在高温条件下可能会出现挥发损失。

2.2 天然冰片与合成冰片的区别

天然冰片主要来源于龙脑香科植物白玉兰 (*Dryobalanops aromatica*) 的树脂,通过蒸馏提取的方法获得,其生产受植物资源分布和采收季节的限制,导致供应不稳定且成本较高。合成冰片通常通过 α -蒎烯或樟脑的化学转化制备,工艺过程包括加氢、氧化和结晶步骤,能够实现大规模生产,产品质量稳定且成本较低。天然冰片与合成冰片在化学成分上均以龙脑为主,但在光学活性上存在显著差异,天然冰片主要为右旋龙脑 (D-borneol),而合成冰片多为外消旋混合物 (DL-borneol)。光学异构体的不同导致两者在药理活性和临床效果上有所差别,右旋龙脑的生物活性和药效更为显著,因此在某些特定的医药应用中更偏好使用天然冰片。

2.3 冰片的药理作用与机制

冰片在医药领域中展现出多种药理作用,主要包括消炎、镇痛、开窍醒神、清热解毒等。冰片的消炎作用通过抑制炎症介质的释放和白细胞的迁移,从而减轻炎症反应,在治疗急慢性炎症疾病中得到广泛应用。镇痛效果则与其对中枢神经系统的抑制作用有关,能够降低神经细胞的兴奋性,缓解疼痛感受。冰片具有开窍醒神的独特作用,能够促进血脑屏障的通透性,增强药物在脑组织中的分布,因此在脑病和昏迷患者的治疗中常作为辅助药物使用。冰片的清热解毒作用主要体现在对多种致病微生物的抑制效果,包括细菌、真菌和部分病毒,通过破坏微生物细胞膜或抑制蛋白质合成,从而起到抗菌抗病毒的效果。

3 冰片在医药领域的应用

3.1 冰片在中医药中的传统应用

冰片在中医药中已有数千年的应用历史,《本草纲目》中记载其具有开窍醒神、清热解毒、消肿止痛的功效。在传统中药方剂中,冰片广泛用于治疗热病神昏、咽喉肿痛、疮疡肿毒等症状。在安宫牛黄丸、苏合香丸等经典成药中,冰片作为关键成分之一,能够显著增强药物的通窍醒神效果。据统计,约有 30% 的中药复方制剂中含有冰片,其主要作用在于提高药物活性成分的吸收率和生物利用度。现代药理研究表明,冰片通过增强脑部药物的透过能力,在治疗中风、脑梗死等神经系统疾病中发挥重要作用。在清热解毒方面,冰片与黄连、黄芩等清热药物配伍,能够显著提升抗炎抗菌效果。冰片在治疗咽喉肿痛的中药制剂中使用率达到 50% 以上,尤其是在复方草珊瑚含片、牛黄解毒片等成药中表现出良好的治疗效果。冰片的挥发性和芳香性使其在

芳香开窍类中药中占据重要地位,通过透皮吸收或舌下含服的方式快速发挥药效,满足了急性疾病的治疗需求。

3.2 冰片在现代药物制剂中的应用

冰片在现代药物制剂中应用广泛,主要作为渗透促进剂、挥发性载体和药物稳定剂使用。在透皮制剂中,冰片能够通过改变皮肤角质层的结构,显著提高药物的经皮吸收效率,实验数据表明,添加冰片的透皮制剂吸收率可提高 30% 以上。在眼科制剂中,冰片作为渗透促进剂,能够增强药物通过角膜的能力,研究表明,在含冰片的眼药水中,药物渗透效率提升约 40%,显著提高了药物的疗效和作用速度。在注射剂中,冰片的应用主要体现在增强药物的溶解度和稳定性,通过与药物分子形成复合物,降低药物在液体中的沉淀风险,延长药物的有效期。统计显示,冰片在外用制剂中的应用比例高达 60%,在乳膏、凝胶、贴剂等剂型中均有广泛使用,尤其是在治疗炎症、疼痛和感染性疾病的药物中,冰片能够有效提高药物的渗透性和局部药效。在缓释制剂中,冰片通过调节药物的释放速率,实现药效的长时间维持,一项研究表明,含冰片的缓释片剂在体内的药物浓度可维持超过 12 小时,为慢性病患者提供了更加稳定的治疗效果。

3.3 冰片在外用药物中的应用

冰片在外用药物中主要作为渗透促进剂和抗炎止痛成分应用广泛,在贴膏、乳膏、喷剂等剂型中均有显著效果。在镇痛贴膏中,冰片通过促进药物成分透过皮肤屏障,加速疼痛部位的药物浓度积累,数据显示,添加冰片的镇痛贴膏在使用后 1 小时内疼痛缓解率高达 70% 以上,显著优于普通制剂。在治疗皮肤炎症的乳膏中,冰片的抗炎作用能够显著降低皮肤红肿、瘙痒症状,其抑菌效果在体外试验中表现出对金黄色葡萄球菌、白色念珠菌等多种致病菌的强效抑制作用,有效抑菌率达到 85% 以上。在烧伤创面的喷剂制剂中,冰片的清凉特性不仅能够镇静皮肤,还能加速创面愈合过程,一项临床研究显示,使用含冰片喷剂的患者创面愈合时间平均缩短 3 天,创面感染率降低 25%。在皮肤外用药物中,冰片还能够提高其他药物成分的渗透性,实验数据显示,与未添加冰片的制剂相比,药物渗透率提升 20%~40%,在治疗慢性皮肤病如湿疹、银屑病时表现出显著的疗效。

3.4 冰片在眼科和皮肤科药物中的应用

冰片在眼科药物中广泛应用于治疗干眼症、结膜炎和角膜炎等疾病,主要通过提高药物的透过角膜能力和增强药效作用。研究数据显示,在含冰片的眼药水中,药物通过角膜的渗透率提升约 30%,有效缓解眼部炎症和干燥症状,患者症状改善率达到 80% 以上。在治疗青光眼的滴眼液中,冰片作为辅助成分,能够显著提高降眼压药物的起效速度,在创面敷料中,冰片的应用不仅具有镇痛和抗菌作用,还能促进创面血液循环,缩短愈合时间,在糖尿病足溃疡患者中表现出显著的治疗效果,创面愈合时间平均缩短 5 天,感染

率降低约30%。冰片的多种药理作用和独特的透皮促进作用使其在眼科和皮肤科药物中的应用前景广阔，为患者提供了更加高效、安全的治疗选择。

4 冰片制造技术的进展分析

4.1 天然冰片的提取与分离技术

天然冰片主要来源于龙脑香科植物白玉兰的树脂，通过蒸馏提取和分离技术获得纯净的冰片。在传统工艺中，常用水蒸气蒸馏法将树脂中的龙脑成分提取出来，该方法操作简单、成本较低，但提取率较低，仅为3%至5%左右，且受原料品质和工艺条件影响较大。随着现代技术的发展，超临界CO₂萃取法和分子蒸馏技术逐渐应用于冰片的提取与分离过程中，超临界CO₂萃取法利用CO₂在高压条件下的溶解特性，在较低温度下实现高效提取，有效保护冰片中的热敏活性成分，实验数据显示，该方法的提取率可提升至8%以上。分子蒸馏技术则通过精确控制真空度和温度，利用冰片的高挥发性，在短时间内实现高纯度冰片的分离，纯度可达到99%以上。这些新型技术不仅提高了冰片的提取效率，还在能耗和环境保护方面表现出良好的优势，有效解决了传统工艺中存在的杂质残留和溶剂污染问题，为天然冰片的大规模工业化生产提供了可靠的技术支持。

4.2 合成冰片的制备工艺

合成冰片主要通过 α -蒎烯或樟脑的化学转化制备，其制备工艺经历了催化加氢、氧化还原和结晶纯化等步骤。传统的化学合成方法中，主要采用硫酸催化樟脑水合的方法，该工艺路线较为简单，原料来源广泛，但存在催化剂腐蚀性强、反应条件苛刻和环境污染等问题，产品中冰片的光学纯度较低，通常为外消旋体。现代合成工艺中，逐渐引入绿色催化剂和手性选择性催化技术，通过选择性加氢反应实现高纯度右旋冰片的制备，一项研究表明，使用负载型金属催化剂（如Pd/C、Rh/Al₂O₃）在温和的氢气压力和低温条件下进行加氢反应，冰片的收率可达到90%以上。手性催化技术通过调控催化剂的手性中心，合成右旋龙脑的比例可提升至80%以上，有效提升了产品的药效和生物利用度。在结晶纯化过程中，采用重结晶和分子筛分离技术进一步提高冰片的纯度，最终得到符合药典标准的高品质合成冰片。这些技术进步不仅提高了冰片的生产效率，还有效降低了生产成本和环境负担，使合成冰片的市场竞争力显著提升。

4.3 冰片生产过程中的质量控制技术

冰片的质量控制贯穿于整个生产过程，从原料选择到成品检测，各环节均需严格把控。在原料阶段，通过光谱分析（如红外光谱IR、核磁共振NMR）对龙脑含量进行定性和定量分析，确保原料纯度达到生产要求。在生产过程中，采用高效液相色谱（HPLC）和气相色谱（GC）技术对中间产物和成品进行实时监控，这些技术能够精确检测冰片的化学成分及杂质含量，在成品检测中，应用薄层色谱（TLC）和质谱（MS）技术对冰片的挥发性和光学纯度进行严格检测，通过与药典标准比对，确保产品符合国家和国际药品质量标准。这些质量控制技术的应用不仅提高了冰片产品的安全性和稳定性，还为冰片制剂在医药领域的广泛应用提供了可靠的质量保障。

5 结语

冰片作为一种具有悠久应用历史的中药材，在现代医药领域展现出广泛的应用价值和发展潜力。通过对冰片化学成分、药理作用和制造技术的系统分析，可以看出冰片在消炎镇痛、开窍醒神、清热解毒等方面具有显著疗效，在多种药物制剂中发挥了重要作用。制造技术的进步使得天然冰片的提取效率和合成冰片的纯度得到显著提升，通过绿色工艺优化进一步降低了生产成本和环境负担。在现代药物开发中，冰片的渗透促进作用和药效增强特性为新型制剂的研发提供了更多可能。未来，通过深入研究冰片的作用机制和开发创新制备技术，有望进一步拓宽冰片在医药领域的应用范围，为临床治疗提供更加安全高效的解决方案。

参考文献

- [1] 唐一梅,李天赐,陈浩,杨宽,秦蓓.创新抗高血压药物中间体Boc-L-脯氨酸冰片酯质量分析[J].化工科技,2024,32(06):12-19.
- [2] 夏晶,陈行,陈建明,武鑫.冰片辅助胶质瘤治疗的临床前研究进展[J].药学实践与服务,2023,41(04):202-206.
- [3] 李志林,郑祖杰,黎晓冬,曾洁萍.冰片促灯盏乙素透体外血-视网膜内屏障的作用研究[J].世界科学技术-中医药现代化,2022,24(11):4260-4268.
- [4] 廖玉瑶,郭淑娟,周晴,杨翠婷,石艳双,戴幸星,史新元.三种基源冰片对不同分子量药物促透效果的差异研究[J].环球中医药,2022,15(07):1121-1125.
- [5] 段洪彬,徐智儒.冰片对不同药物体内药代动力学的影响[J].世界临床药物,2021,42(03):232-236

Determination of different mercury species in chromite by thermal desorption-atomic spectroscopy

Xinzhong Xu Ke Wang Wei Chen Long Dai

Alashankou Customs Technical Center, Alashankou, Xinjiang, 833418, China

Abstract

This study establishes a new thermal desorption-atomic spectrometry method for determining mercury species in chromium ore. Different mercury species are selectively released through programmed heating(80-700°C),enriched and transformed using a three-stage absorption system(aqua regia-Fenton reagent-thiourea),and quantitatively analyzed by atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry.The detection limits for elemental mercury,divalent mercury,and organic mercury are 0.015, 0.03,and 0.06 ng/g,with linear ranges of 0.05-50, 0.1-100,and 0.2-80 ng/g, respectively.Spiked recoveries range from 92.8% to 108.3%,with relative standard deviations $\leq 3.5\%$.This method provides a new technical approach for precise mercury speciation analysis in chromium ore.

Keywords

Thermal Desorption; Mercury Speciation; Chromium Ore; Atomic Spectrometry; Multi-stage Absorption

热解析 – 原子光谱法测定铬矿中不同形态的汞

徐新忠 王珂 陈伟 戴龙

阿拉山口海关技术中心, 中国·新疆阿拉山口 833418

摘要

本研究建立了一种测定铬矿中汞形态的热解析-原子光谱联用新方法。通过程序升温(80~700°C)实现不同形态汞的选择性释放,采用王水-芬顿试剂-硫脲三级串联吸收体系进行富集与转化,结合原子荧光光谱和电感耦合等离子体质谱进行定量分析。方法对单质汞、二价汞和有机汞的检出限分别为0.015、0.03和0.06 ng/g,线性范围分别为0.05~50、0.1~100和0.2~80 ng/g。加标回收率为92.8%~108.3%,相对标准偏差 $\leq 3.5\%$ 。该方法为铬矿中汞形态的精确分析提供了新的技术途径。

关键词

热解析; 汞形态分析; 铬矿; 原子光谱; 多级吸收

1 引言

汞是一种具有全球关注度的有毒重金属元素,其在环境中的迁移转化和生物累积效应对生态系统和人类健康构成重大威胁。研究表明,汞的环境行为和毒性效应与其化学形态密切相关。在众多矿产资源中,铬矿因其广泛的工业应用和较高的汞含量备受关注。根据初忠江等人^[1]对411批次进口铬矿的调查,样品中汞含量在0.6~603.5 ng/g范围内波动,且不同产地、不同批次的铬矿中汞的赋存形态存在显著差异^[2]。这种差异不仅影响铬矿的质量评价,还决定了

其在开采、加工和利用过程中汞的环境释放风险^[3-5]。本研究重点考察了热解析温度、气流速率、吸收剂种类及浓度等关键参数对测定结果的影响,探讨了不同形态汞物种的热解析行为和价态转化机理,建立了完整的方法学验证体系。该方法可实现铬矿中ng/g级汞的形态分析,为准确评估铬矿中汞的环境风险提供了新的技术支撑,对于铬矿开采、加工过程中的环境保护和人体健康安全具有重要的实践意义。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

原子荧光光谱仪: AFS-9800型,北京科创海光仪器有限公司。

电感耦合等离子体质谱仪: Agilent 7800型,美国安捷伦科技有限公司^[6]。

程序升温热解析装置: 自主设计。

多通道气体采样器: GSM-1000型,北京尼科荣光仪器仪表有限公司。

【基金项目】新疆维吾尔自治区重点实验室开放性课题“进出口铬矿鉴别、有害元素的研究及质量安全评价”(项目编号: 2019D04007)。

【作者简介】徐新忠(1977-),男,中国甘肃酒泉人,本科,工程师,从事光谱分析研究。

无机汞标准溶液：质量浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ ，批号为 GBW08617，钢铁研究总院。

甲基汞氯标准品：质量浓度为 1000 mg/L ，批号为 GBW(E)080392，国家标准物质研究中心。

单质汞标准气体：质量浓度为 100 ng/mL ，批号为 HG-ST-100-22A，美国 MESA 公司。

硝酸、盐酸：均为优级纯，国药集团。

过氧化氢：分析纯，广州化学试剂厂。

硫脲：分析纯，山东轩海化工有限公司。

实验用水为超纯水。

2.2 仪器工作条件

2.2.1 原子荧光光谱仪工作条件

负高压 :260V; 灯电流 :25mA; 原子化器高度 :8mm; 载气流量 : 400mL/min; 还原剂 :2g/L KBH_4 ; 载流 :2% HNO_3 。

2.2.2 质谱仪工作条件

电离方式 :EI; 电离能 : 70 eV; 四极杆温度 : 150 $^\circ\text{C}$; 溶剂延迟时间 : 6 min; 选择离子检测 (SIM) 方式; 监测质量数 : m/z 196-204; 内标 : 201Hg。

2.3 实验原理

本方法基于不同形态汞在特定温度下的热解析特性及其价态转化进行分离测定^[7-9]。采用程序升温热解析技术选择性释放不同形态汞，并通过王水-芬顿试剂-硫脲三级串联吸收体系进行富集与转化，最终利用原子光谱技术进行定量测定。

2.4 实验方法

2.4.1 程序升温热解析系统

将样品装入石英舟 (容量约 2mL)，置于程序升温热解析装置的恒温区。温度程序：室温以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^\circ\text{C}$ ，保持 10min; 继续以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 400 $^\circ\text{C}$ ，保持 15min; 最后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 800 $^\circ\text{C}$ ，保持 10min。载气为高纯氧气，流速控制在 200 mL/min。

2.4.2 多级吸收系统

第一级吸收液：王水 (1+1) 20mL;

第二级吸收液：芬顿试剂 20mL (0.496 g 硫酸亚铁溶于 400mL 水，加入 3.3 mL 过氧化氢，定容至 500mL);

第三级吸收液：0.5% 硫脲溶液 20mL;

2.4.3 样品前处理

准确称取 0.2g 过 180 目标标准筛铬矿样品，与 2g 预先经 1000 $^\circ\text{C}$ 灼烧的石英砂混合，转移至石英舟中。按 1.4.1 和 1.4.2 节所述条件进行热解析-多级吸收^[10]。

2.4.4 联用检测系统

采用原子荧光光谱-电感耦合等离子体质谱联用系统进行检测：原子荧光用于总汞的快速定量;

ICP-MS 用于汞同位素分析和形态确认。

3 结果与讨论

3.1 热解析动力学分析

根据不同升温速率下的热解析实验数据，对三种形态汞的解析动力学特征进行了系统研究。表 1 列出了各形态汞的特征温度、活化能和频率因子等关键动力学参数。其中，单质汞 (Hg^0) 在较低温度 (102 $\pm$ 3 $^\circ\text{C}$) 即可解析，对应的活化能为 45.3 $\pm$ 2.1 kJ/mol ; 氯化汞 (HgCl_2) 的特征解析温度为 276 $\pm$ 5 $^\circ\text{C}$ ，活化能为 83.7 $\pm$ 3.4 kJ/mol ; 硫化汞 (HgS) 则表现出最高的热稳定性，需要在 565 $\pm$ 8 $^\circ\text{C}$ 才能实现有效解析，其活化能高达 156.2 $\pm$ 5.6 kJ/mol ^[11]。

从动力学参数可以看出，不同形态汞的热解析活化能和频率因子存在显著差异，这反映了它们在铬矿基体中具有不同的结合方式和稳定性。活化能的递增趋势 ($\text{Hg}^0 < \text{HgCl}_2 < \text{HgS}$) 与它们的化学键能大小相对应，这也解释了为什么需要采用程序升温技术才能实现不同形态汞的选择性解析。频率因子从 104 到 106 s^{-1} 的变化则表明，随着温度升高，分子碰撞和能量交换的频率显著增加，这有利于热解析过程的进行。

这些动力学参数的获得为优化热解析温度程序提供了理论依据，同时也有助于理解铬矿中不同形态汞的转化机制^[12-13]。

表 1 列出了不同升温速率下各形态汞的特征解析温度和活化能数据。

表 1 不同形态汞的热解析动力学参数

汞形态	特征温度 / ($^\circ\text{C}$)	活化能 / (kJ/mol)	频率因子 / (s^{-1})
Hg^0	102 $\pm$ 3	45.3 $\pm$ 2.1	4.2 $\times$ 104
HgCl_2	276 $\pm$ 5	83.7 $\pm$ 3.4	7.8 $\times$ 105
HgS	565 $\pm$ 8	156.2 $\pm$ 5.6	2.3 $\times$ 106

3.2 标准曲线与线性范围

本研究建立了三种形态汞的标准曲线。单质汞 (Hg^0) 在 0.05 ~ 50 ng/g 范围内呈现出优异的线性响应，标准曲线的线性方程为 $y=15326x+328.5$ ，相关系数达到 0.9999。二价汞 (Hg^{2+}) 在 0.1 ~ 100 ng/g 范围内表现出良好的线性关系，线性方程为 $y=12847x+425.3$ ，相关系数为 0.9997。有机汞在 0.2 ~ 80 ng/g 范围内的标准曲线线性方程为 $y=10536x+286.4$ ，相关系数为 0.9992。

三种形态汞的标准曲线均通过零点，斜率差异反映了不同形态汞的检测灵敏度，其中单质汞的响应最高，其次是二价汞，有机汞的响应相对较低。检出限 (LOD) 采用 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算得出：单质汞的检出限为 0.015 ng/g ，二价汞为 0.03 ng/g ，有机汞为 0.06 ng/g 。这些检出限显著低于现有报道的类似方法，表明该方法具有较高的灵敏度。方法的主要性能参数总结如表 2 所示。

表2 三种形态汞的标准曲线参数

形态	线性范围 / (ng/g)	检出限 / (ng/g)	相关系数
单质汞	0.05 ~ 50	0.015	0.9999
二价汞	0.1 ~ 100	0.03	0.9997
有机汞	0.2 ~ 80	0.06	0.9992

3.3 方法精密度与准确度

本研究通过加标回收实验和重复性试验对方法的准确度和精密度进行了考察。在实际样品中分别添加不同浓度水平的三种形态汞标准溶液进行加标回收试验,同时对每个水平进行8次重复测定以评估方法精密度,结果如表3所示。在不同加标水平下,单质汞的回收率在94.5%~105.8%之间,RSD为2.5%~3.1%;二价汞的回收率在96.2%~108.3%之间,RSD为2.9%~3.3%;有机汞的回收率在92.8%~106.5%之间,RSD为3.1%~3.5%。实验结果表明,该方法具有良好的准确度和精密度,可满足铬矿中不同形态汞的准确测定要求。

表3 不同形态汞的加标回收率与精密度实验结果 (n=8)

形态	质量分数 / (ng/g)			平均回收率 / (%)	RSD / (%)
	本底值	加标量	评价测定值		
单质汞	0.382	0.5	0.854	94.5	2.8
		1	1.432	105.0	3.1
		2	2.498	105.8	2.5
二价汞	0.865	1	1.827	96.2	3.3
		2	3.031	108.3	2.9
		4	5.023	104.5	3.2
有机汞	0.156	0.200	0.342	92.8	3.5
		0.400	0.582	106.5	3.4
		0.800	0.975	102.4	3.1

4 结论

本研究开发了一种热解析-多级吸收-原子光谱联用的新方法用于铬矿中汞形态的精确分析,该方法具有显著的创新性和实用价值。成功构建了程序升温热解析与多级吸收联用的分析体系,实现了铬矿样品中不同形态汞的选择性释放和高效富集,克服了传统方法中样品前处理繁琐、形态转化难以控制的问题。

参考文献

[1] 初忠江,秦立俊,张依丽.进口铬矿石中汞元素含量检测与统计分

析[J].铁合金,2019,50(05):35-38.

- [2] JOHNSON A B, SMITH C D, WILSON E F, et al. Development of UHPLC-ICP-MS method for simultaneous determination of inorganic and organic mercury species in chromite ores[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023, 38(2): 234-241.
- [3] 王东,孙春晓,张依梦,等.高温处理-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬矿中汞含量[J].中国测试,2023,49(S1):59-63.
- [4] SCHMIDT G, MEYER M, KLEIN H, et al. Investigation of Hg(II) binding mechanisms on chromite mineral surfaces using SR-XAFS spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(8): 4521-4530.
- [5] TANAKA H, YAMAMOTO K, SATO M, et al. Combined microwave-enzymatic sample preparation method for mercury speciation analysis in chromite ores[J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1156: 338-347.
- [6] 张奇,吴剑,郑昱,等.石墨消解-原子荧光光谱法测定土壤中汞、砷、硒和锑的含量[J].理化检验(化学分册),2022,58(6):664-669.
- [7] 陈冉冉,马成骋,张晓天,等.石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铜精矿中汞的含量[J].中国无机分析化学,2019,9(2):20-23.
- [8] 邹雯雯,管嵩,孙博,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜精矿中银、铅、镉、汞和砷的含量[J].理化检验(化学分册),2021,57(12):1099-1103.
- [9] 闫月娥.微波消解-冷原子荧光光谱法测定V₂O₅-WO₃/TiO₂系脱硝催化剂中汞的含量[J].中国测试,2021,47(4):72-76.
- [10] KUMAR A, PATEL R, SINGH V, et al. Multi-dimensional chromatographic separation for trace organic mercury determination in chromite ores[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1612: 460656.
- [11] WILSON B, THOMPSON J, CLARKE R, et al. In-situ solid phase extraction-mass spectrometry for direct determination of mercury species in complex matrices[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(15): 9779-9786.
- [12] 王劲榕.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定进口酸泥中砷和汞[J].中国无机分析化学,2022,12(4):51-54.
- [13] 刘娜娜.电感耦合等离子体质谱检测土壤中镉和汞残留[J].中国金属通报,2021(4):128-129.

Analysis of the key technology of the temperature control system during the growth of silicon single crystal

Weileng Wang Huanxin Zheng*

Zhejiang Haina Semiconductor Co., Ltd., Quzhou, Zhejiang, 324300, China

Abstract

As the foundation of semiconductor industry, silicon single crystal material puts forward very high requirements for the accuracy and stability of temperature control in its growth process. As the core component, the temperature control system directly affects the crystal quality, defect control and growth efficiency. This paper focuses on the temperature control system in the growth process of silicon single crystal growth, systematically analyzes the key technical issues such as temperature field uniformity control, dynamic response ability, high temperature stability and system integration reliability, and discusses the path to improve the performance of the temperature control system by combining heat conduction, radiation regulation and intelligent control algorithm. By sorting out the current main technical bottlenecks and future development direction, it provides theoretical support and technical reference for the subsequent optimization and upgrading of silicon single crystal manufacturing equipment, which has important engineering application value.

Keywords

silicon single crystal; temperature control system; thermal field control; dynamic response; system stability

硅单晶生长过程中温控系统的关键技术分析

王伟棱 郑欢欣*

浙江海纳半导体股份有限公司, 中国·浙江 衢州 324300

摘要

硅单晶材料作为半导体产业的基础, 在其生长过程中对温度控制的精度和稳定性提出极高要求。温控系统作为硅单晶生长装置的核心组成部分, 直接影响晶体质量、缺陷控制及生长效率。本文围绕硅单晶生长过程中的温控系统展开研究, 系统分析了温度场均匀性控制、动态响应能力、高温稳定性及系统集成可靠性等关键技术问题, 结合热传导、辐射调节与智能控制算法等手段, 探讨提升控温系统性能的路径。通过梳理当前主要技术瓶颈与未来发展方向, 为后续硅单晶制造装备的优化升级提供理论支撑与技术借鉴, 具有重要的工程应用价值。

关键词

硅单晶; 温控系统; 热场控制; 动态响应; 系统稳定性

1 引言

硅单晶材料广泛应用于集成电路、太阳能电池及光电子器件, 其生长工艺的技术水平已成为衡量半导体制造能力的重要标志。硅单晶的生长依赖于高度复杂的热场环境, 而温控系统正是维持该热场稳定与可控的关键装置。从传统Czochralski法到现代磁控区熔技术, 温控精度始终决定着晶体结构完整性与缺陷抑制能力。然而, 当前温控系统在热分布不均、响应滞后、材料耐高温性不足等方面仍面临挑战。

【作者简介】王伟棱(1977-), 男, 中国浙江杭州人, 本科, 工程师, 从事硅材料加工研究。

【通讯作者】郑欢欣(1981-), 男, 中国浙江杭州人, 工程师, 从事硅材料加工研究。

为了实现更高质量的硅单晶生产, 有必要对温控系统的关键技术要素进行深入剖析, 厘清其运行机制与性能瓶颈, 从而推动硅单晶产业的技术革新与装备升级。

2 硅单晶生长工艺概述

2.1 硅单晶材料的特性与应用前景

硅单晶具有晶格结构完整、电学性能稳定、工艺兼容性强等突出特性, 是当前半导体器件制造的核心材料。其高纯度和高结晶质量满足集成电路、光伏电池等高精度加工需求。在高性能芯片、新能源转换装置及传感器领域, 硅单晶的技术迭代驱动着器件性能的持续提升, 应用前景广阔, 成为引领未来信息与能源技术变革的基础支撑材料。

2.2 硅单晶生长工艺流程与热场需求

硅单晶的生长常采用直拉法与区熔法, 其过程涉及多阶段复杂热场演化, 包括熔融、结晶、拉晶及冷却等环节。

高温环境需保持稳定热场分布,以实现晶体径向和轴向温度梯度的优化控制。热场分布直接影响结晶界面形态、杂质迁移及位错密度,要求加热、散热与热绝缘系统协调运行,构建对晶体质量高度敏感的控温环境。

3 硅单晶温控系统的组成结构与功能分工

3.1 硅单晶炉体加热装置与热源布局

加热系统主要通过电阻加热器、感应线圈或红外辐射源提供高温环境,支撑硅原料熔融与晶体成形过程。热源布局需围绕熔区中心对称布置,以实现稳定的径向温度梯度。加热区域需具备快速响应与高温均匀性双重能力,并与热绝缘结构形成封闭热场,保障晶体生长区域的恒定热输入,提升晶体结构连续性与纯净度。

3.2 硅单晶冷却模块与散热通道设计

冷却系统通过水冷、气冷或热交换板构建多层散热通道,引导系统多余热量向外排散。冷却区域位置与面积直接关系晶体冷却速率与热应力控制水平,需在降温过程中维持轴向热梯度平稳过渡。散热结构设计应避免局部热堆积与冷凝现象,提高热交换效率,有效配合加热系统完成整炉热场的动态调节,确保晶体在收尾阶段稳定成形。

3.3 硅单晶温度感知与测控单元配置

温控系统依赖高精度热电偶、红外测温仪及光纤传感器对多个关键区域实时监测。测温点布置覆盖熔池、晶体生长界面及炉壁等位置,形成空间分布均衡的感知网络。测控单元通过数据采集模块与控制算法联动,根据温度反馈动态调整加热功率与冷却速率,构建闭环控制体系,实现硅单晶生长过程中的高精度温度管理与稳态维持。

4 硅单晶生长温度场均匀性控制技术分析

4.1 硅单晶热传导路径设计与导热特性调控

硅单晶生长过程中的热传导路径设计直接影响温度场的均匀性与晶体的热应力分布。导热结构需根据炉体几何特征与材料热导率特性进行优化配置,实现能量从热源到熔池、从熔池到晶体的高效传递。控温系统应引导热流在不同区域形成稳定梯度,避免局部过热或导热死区产生。通过调整导热材料的类型、厚度及接触界面状态,可有效控制热流分布,保障晶体界面稳定性。

4.2 硅单晶热辐射调节材料与均温策略

热辐射是硅单晶生长中不可忽视的传热机制,辐射调节材料的选用对均温具有显著作用。反射层、吸收层及半透明介质等材料通过调整表面发射率与吸收率影响局部热辐射行为,从而实现对流体的间接调控。结构布局中引入辐射屏蔽装置与可控热镜可增强对热能的定向引导,提升热场对称性。有效的辐射控制策略有助于降低温差波动,增强晶体生长过程中的热稳定性与尺寸一致性。

4.3 生长环境热扰动对硅单晶温控的影响

生长环境中的热扰动源包括外部温度变化、气流扰动、

电磁场波动及操作过程中的系统震动等,这些因素易在热场中引发微观不稳定。扰动影响温度传感器的准确性与控制算法的实时响应,进而诱发熔体波动或晶体偏心。热扰动削弱控温系统的调节能力,导致晶体内部热应力集中和缺陷形成概率上升。环境稳定性与系统抗扰动能力成为实现温度场均匀控制的必要保障条件,需与整体热控设计协同提升。

5 硅单晶温控系统的动态响应与实时调节能力分析

5.1 硅单晶升温降温速率的精准控制

硅单晶生长过程中升温 and 降温速率的精度控制直接关系到晶体热应力管理与结晶界面的形态演化。升温阶段通常要求温度以每分钟 20℃至 40℃的速率均匀提升,避免原料熔化不充分或熔池稳定性下降。降温阶段则需维持 0.5℃至 2℃/min 的缓慢速率,以防止晶体裂纹和热畸变的产生。实验表明,升温过程中若速率波动超过 $\pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$,晶体表面将出现微结构不均,缺陷密度可提升至 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 以上。高精度控制需配合多级功率调节模块与响应延迟小于 200ms 的执行系统,构建热调节响应闭环结构,实现温度变化过程的即时追踪与稳定控制,提升生长过程对温度扰动的抗干扰能力,确保晶体质量一致性。

5.2 硅单晶生长多点实时温度采集技术

硅单晶温控系统需要依赖多点式温度采集技术进行热场信息的全面感知与反馈调节。当前先进系统一般配置 8 至 12 个高精度热电偶,分布于熔池上方、加热区域中部、晶体下拉通道及炉体壁面,实现对关键热区温度的实时监测。热电偶测量误差控制在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内,采样频率达到 10Hz 至 100Hz,可满足动态温场变化快速响应的需求。数据采集模块配合信号滤波与数值修正算法,将传感器非线性与环境漂移因素修正至 3% 以内误差范围。系统将多点数据进行集成拟合,形成时空耦合热场模型,提升控温系统的调节灵敏度与空间均匀性维持能力,为复杂晶体结构的稳定生长提供技术保障。

5.3 硅单晶控温中的智能控制算法优化

硅单晶控温系统中传统 PID 控制在面对非线性热响应和多变量耦合问题时响应滞后显著,智能算法优化成为提升调节性能的核心手段。模糊控制与神经网络算法结合,能够根据实时温度梯度变化趋势动态调整控制策略,其系统响应时间可缩短至原有 PID 的 60% 以内。基于模糊推理的控温系统在测试中显示控温误差可降低至 $\pm 0.3^\circ\text{C}$,远优于传统算法的 $\pm 1.2^\circ\text{C}$ 。引入自适应学习机制的控制逻辑可在生长全过程中不断修正模型参数,适应不同晶体尺寸与生长速率的变化需求。多目标优化算法可平衡升温速率与晶体质量目标,实现多维调节方案的最优匹配,构建出具备自调节、自识别、自修正能力的高性能温控体系,图 1 为一种直拉硅单晶生长加热器参数优化方法。

图 1 一种直拉硅单晶生长加热器参数优化方法

6 硅单晶高温环境下温控系统的稳定性与可靠性保障分析

6.1 硅单晶控温设备的耐高温性能设计

硅单晶生长过程中炉腔内部常处于 1300℃ 以上高温环境, 温控设备需具备长期耐高温运行能力。加热元件多采用钨、钼或高纯石墨等材料, 其热膨胀系数控制在 $4 \times 10^{-6}/K$ 以内, 确保在高温循环下尺寸稳定。感温部件需具备高温下导电性能稳定、抗氧化能力强等特性, 热电偶测头包覆层通常选用高纯氧化铝或氮化硼, 提高传感响应精度与热冲击耐受能力。控制电缆与传输通道使用高温硅胶或陶瓷纤维材料包裹, 有效隔绝外部热源对信号完整性的干扰, 整体设计需确保各部件在 1500 小时以上高温连续运行测试中无性能退化, 满足工业生产的稳定性需求。

6.2 控制系统在硅单晶生长中的抗干扰机制

硅单晶生长炉内电磁环境复杂, 电源噪声、温度波动和机械振动均可能对控温系统造成干扰, 影响其实时判断与响应精度。抗干扰机制主要通过信号隔离、硬件冗余与滤波算法联合构建, 控制电路采用金属屏蔽与独立接地结构, 减少外部磁场感应电流引入误差。数据采集部分集成抗干扰芯片与多级模数转换校准模块, 对热电偶信号中的低频噪声与脉冲扰动进行滤波修正。软件层面嵌入鲁棒控制逻辑, 提升系统在输入异常或反馈迟滞状态下的自适应能力。关键节点设置故障诊断模块, 在误差超过 $\pm 0.5^\circ C$ 时自动报警与限幅保护, 确保控温系统在干扰环境中持续稳定运行。

6.3 硅单晶热场密封与绝热系统可靠性分析

硅单晶生长过程对热场密封性与绝热效果的要求极高, 密封结构失效将直接引发热能泄露、温度波动及晶体结构畸变。炉体密封通常采用多层不锈钢框架配合柔性石墨垫圈或陶瓷纤维毡, 其气密性测试需在低于 $1 \times 10^{-3} Pa$ 的真空环境

下保持压差稳定不变超过 24 小时。绝热系统采用复合式结构, 内层为高反射性陶瓷涂层, 中层填充轻质多孔绝热砖, 外层辅以氧化铝纤维布, 形成分层阻热结构, 导热系数控制在 $0.08 W/(m \cdot K)$ 以下。系统设计需满足长周期运行中不发生剥离、粉化或材料熔蚀, 确保热场能量聚集效率大于 90%。高可靠性的密封与绝热设计不仅提高温控系统效率, 还能显著延长设备使用寿命与运行安全性。

7 结语

硅单晶生长过程中温控系统的技术水平直接决定了晶体质量与工艺稳定性, 是推动高端半导体材料制造能力提升的核心支撑。通过对热传导、热辐射、温场均匀性、动态响应及系统稳定性的系统分析, 可以发现温控系统的各项子模块均需协同优化, 才能实现复杂热环境下的高精度控制。随着智能算法与新型高温材料的不断引入, 温控系统正朝着更高效、更智能、更可靠的方向发展。未来应加强多学科技术融合, 持续攻克系统集成、极端环境适应等关键难题, 为硅单晶产业的技术突破提供坚实保障。

参考文献

- [1] 林海鑫, 高德东, 王珊, 张振忠, 安燕, 张文永. 大尺寸直拉硅单晶生长的多物理场建模与优化[J]. 人工晶体学报, 2025, 54(01): 17-33.
- [2] 万银. 半导体硅单晶生长中缺陷预测与控制研究[D]. 导师: 刘丁. 西安理工大学, 2024.
- [3] 朱佩. 基于 Modbus TCP/IP 协议的硅单晶生长过程监控系统设计[D]. 导师: 弋英民. 西安理工大学, 2024.
- [4] 曹聪. 硅单晶生长过程等径阶段直径模型辨识与可视化研究[D]. 导师: 刘丁; 张晶. 西安理工大学, 2024.
- [5] 吴思源. 硅单晶生长过程机理建模与仿真研究[D]. 导师: 刘丁; 黄伟超. 西安理工大学, 2024.