

很强的方程,这给问题带来一定困难。如果本规划是在河流上提出,其约束方程仅在(18)式上有所不同而已。

在前两节中,已经叙及处理厂、管道输水的费用函数,集中处理厂的费用函数与一般处理厂费用函数形式相同,只是由于规模较大,导致经济性较好。本规划中只要将污染源分散就地处理、管道输水、集中处理厂三者的费用函数进行一定的组合,即可作为目标函数。组合方式要因具体情况而决定。

组合的费用函数为目标,加上(16)——(18)约束方程,即构成完整的规划问题。由于变量及方程个数多,非线性程度强,应借助于“分级分步控制”原理求解。实际工程问题中,经常会出现分散——集中治理的不同工程方案,应用本规划去定量计算,能够给出对不同方案的公正评价,作出最优决策,因此其应用的前景广阔。

五、小 结

水质规划的出现及其发展,是环境工程

与系统工程相结合的产物。它表明科学的规划论思想、先进的系统分析方法在环境工程中的应用,它使得人类对河流(口)污染控制的认识产生了一次飞跃。

本文所述,仅仅是水质规划内容的一部分。水质规划涉及到河流治污中的几乎所有措施,丰富而广博。线性、二次、几何、动态、非线性规划和网络、图论等几乎所有近代发展的最优化方法都曾得到应用,出现过百家争鸣的繁荣学术景象。

我国是一个疆域辽阔、水系众多的国家,水污染控制问题势在必行。诸如北京东南郊、松花江、湘江、黄浦江等工业稠密、人口集中地区的水系污染控制工作,事实上业已逐步展开。尽快推广应用河流水质规划方法,使保护水体、维护良好的水环境工作建立在更加科学、合理和主动的基础上,十分必要,而且可行。对此,笔者充满期待和信心。

本文写作过程中,得到付国伟老师的指导,谨此感谢。(参考文献从略)

催化燃烧在消烟和节能方面的应用

谢秉仁 罗澄源 甘斯祚

(成都科技大学化学系)

一、引 言

1940年以前,催化燃烧在消除空气污染方面的应用尚未引起重视。但到1966年美国就已有2500个催化燃烧装置,在欧洲、澳洲和日本也共有约1500家,它们多数用于油漆涂料工业^[1]。

据1975年日本一家催化剂制造公司的统计^[2],采用这家公司的催化剂用于催化燃烧的厂家有113个,而且每月都有增加的趋

势。

催化燃烧消除废气污染以应用于油漆干燥炉最为成功^[4-8]。某些生产中的废气如苯乙烯加工^[9],丙烯腈生产^[10],合成油酸^[11,12],丁二烯橡胶生产^[13],聚丙烯纤维生产^[14],苯酚生产^[15,16],甲基丙烯酸甲酯生产^[17],用石油焦和沥青生产活性炭^[15,18],乙醇氧化制醋酸^[15],邻苯二酸酐和苹果酸酐的生产^[19],抗生素生产^[20]等都用催化燃烧进行过处理,并取得了一定的生产经验或研究成果。此外还有

从含酒精废液中气提出酒精蒸气,然后催化燃烧用来生产蒸气^[21]。在电镀废液中加硫酸,气提出氢化氰然后催化氧化为氮和二氧化碳^[22]。热值很低的贫气经催化燃烧再生产蒸气^[23]。氧化乙烯生产的废气也可经催化燃烧后生产蒸气^[24]。将锅炉水管直接埋在催化床中,可构成效率很高的催化锅炉^[25]的报道。

二、催化燃烧用的催化剂

贵金属如铂或钯,贱金属如铜、锰、铬、钴、镍、铁和钒的氧化物都可作为氧化催化剂的活性物质。铂和钯的活性高、热稳定性好、寿命长,但由于其价格贵,许多国家都在积极研究开发贱金属催化剂。

在催化燃烧的实践中曾使用过颗粒状、金属带编织物和蜂窝型三种构型的催化剂。几何构型对催化过程的影响已有不少研究^[19,21,26-28]。颗粒催化床的缺点是气体阻力大,容易磨损和被粉尘堵塞,在催化燃烧的空间速度经常达 10,000—100,000 时⁻¹的条件下,问题就更为突出。在 60 年代曾广泛使用镀铂或钯的金属带编织成的多层筛网催化床,它的特点是阻力小,外表面大,安装方便。缺点是对灰尘的沉积较敏感,同时由于比表面小,耐热性能差,催化活性和寿命还不十分理想。

陶瓷蜂窝型催化剂的制造成功为克服上述缺点开辟了新途径。蜂窝骨架是由大量薄壁平行直通孔道构成的整块,自由空间大,几何外表面也大,自身不产生粉尘,也不易被外来粉尘堵塞。因而气体阻力很小,通常只及相同厚度颗粒床的 1/20,用于催化燃烧这类高空速的过程就能大大节省动力。

1975 年我们研制成功一种外形 50 × 50 × 50 毫米,孔径 3 毫米,壁厚 1 毫米的陶瓷蜂窝催化剂,广泛用于漆包线生产行业^[29]。1977 年又进一步改进质量,使蜂窝孔壁厚减小到 0.5 毫米,每平方厘米截面的孔数达 9 个,自由截面达 63%,每升催化剂的几何外

表面达 0.85 平方米,是目前国内较先进的产品,它的外形见图 1。

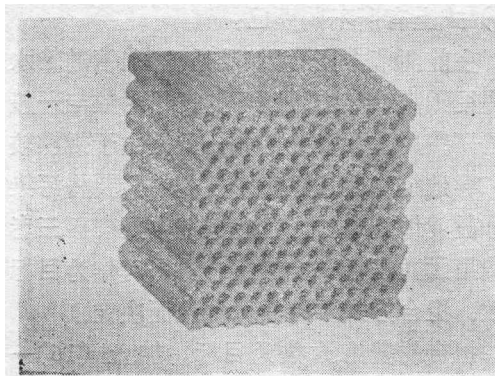


图 1 陶瓷蜂窝催化剂

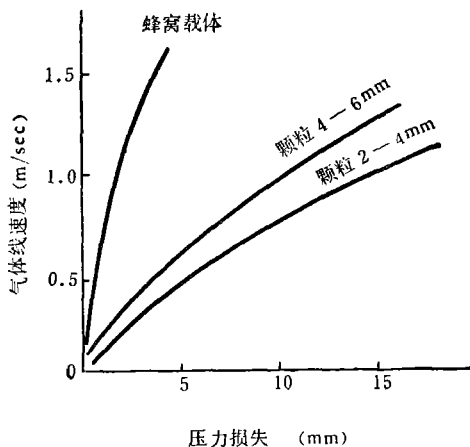


图 2 压力损失与气体流速的关系

通常在决定采用催化燃烧之前,应先弄清楚被处理气体中是否含有催化毒物(如重金属、磷和砷);催化抑制剂(如卤素和硫);催化剂表面污染物(如灰尘和硅)。当它们对催化剂的活性和寿命的影响还不清楚时,就需要用被处理的气体进行小型试验。

三、催化燃烧的热量平衡

作好催化燃烧的热量计算是设计整个系统的流程和设备的基础。下面仅引用文献中的材料加以说明^[2,31]。

催化燃烧的一般流程如图 3 所示。为了使被处理气体达到催化剂的起燃温度,通常都要用热交换器或补加能源。整个过程的热

量是否能够自给,要看被处理气体的温度、废气中可燃物含量及催化剂起燃温度而定。废气温度愈高、所含可燃物愈多(但不宜超过爆炸下限),催化剂起燃温度愈低,则对催化燃烧愈有利。表 1 列出的数据说明三者之间的

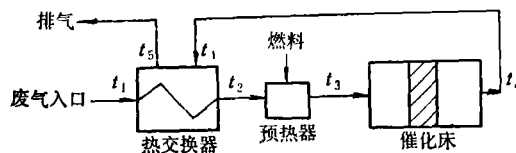


图 3 催化燃烧一般流程

表 1 废气温度与可燃物和催化剂之间的关系

废 气 条 件				热交换效率为 55% 时要求预热器升温 ($t_3 - t_2$) °C			不补加能源时要求热交换器的效率 (%)		
废气温度 t_1 °C	甲 苯 浓 度		燃烧升温 ($t_4 - t_3$) °C	当 t_3 是 200 °C	当 t_3 是 250 °C	当 t_3 是 300 °C	当 t_3 是 200 °C	当 t_3 是 250 °C	当 t_3 是 300 °C
	ppm	克/标米 ³							
30	2000	8	250	0	0	0	40.4	46.8	51.9
30	1000	4	125	8	30	53	57.6	63.8	68.4
30	500	2	63	42	64	87	72.9	77.7	81.0
150	2000	8	250	0	0	0	16.6	28.3	37.5
150	1000	4	125	0	0	0	28.6	44.4	54.5
150	500	2	63	0	10	33	44.2	61.3	70.4

注: 1. 热交换效率 = $\frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_1} \times 100$.

2. 已知 $\frac{t_2 - t_1}{t_4 - t_1} = 0.55$, 故 $t_2 = 0.55t_4 + 0.45t_1$, 所以 $t_3 - t_2 = 0.45(t_3 - t_1) - 0.55(t_4 - t_3)$

对于同流换热器, 可假定进行热交换的两种气体的量及热容均相同, 因而 $t_4 - t_1$ 与热气体能交换出热量的极限成比例, $t_2 - t_1$ 与冷气体吸收的热量成比例。

关系及相应对热交换器的要求。

从表 1 列出的废气条件及催化剂起燃温度可以看出, 如果不补加热源则采用热交换器是必要的, 但在不同条件下要求的热交换效率却不相同。为了使热交换器不过分庞大, 设计热交换效率不宜超过 65%。假定热交换效率为 55%, 则从表 1 可以看出什么条件下才需要补加热源。当废气中可燃物含量高时(例如甲苯 8 克/标米³), 则即使废气温度低、催化起燃温度高(例如 300 °C), 只要采用了热交换器也能作到热量自给。这也说明在收集废气时保持尽可能高浓度的重要性。当废气温度已超过催化剂起燃温度(例如漆包线生产), 则热交换器就不需用了。

在国外, 补加能源多用天然气、煤气、煤油或液化石油气(C₃-C₄)。但在能源紧张的今天, 合理设计催化燃烧装置, 尽可能节约能

源, 就具有特别重大的意义。

四、催化燃烧的流程和设备

催化燃烧所需的主要设备是预热器、催化反应器、热交换器和鼓风机。当废气温度高、可燃物浓度大时可以省去热交换器, 而预热器也只是在开工时短期使用。

为了减少系统的热损失, 应使整个流程和设备尽可能紧凑。图 4 和图 5 是把催化反应器、鼓风机和预热器放在一起的热风循环油漆干燥设备。图 6 则把预热器、催化反应器、鼓风机及热交换器均放在一个统一体中。图 7 是除鼓风机外, 把预热器、催化反应器及热交换器均放在一起的装置。鼓风机如果是放在油漆干燥炉废气出口, 由于这里温度较低, 可能有有机物胶凝在鼓风机叶片上, 影响鼓风机正常运转, 这种情况下就宜把鼓风机

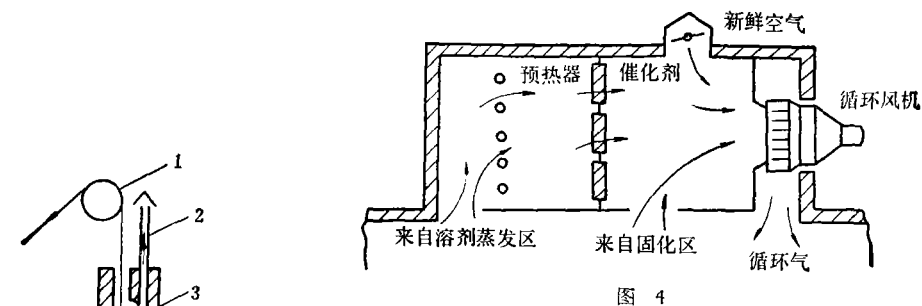


图 4

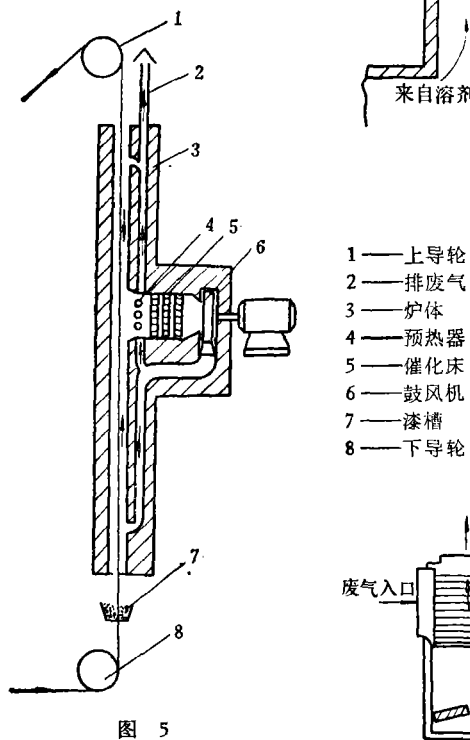


图 5

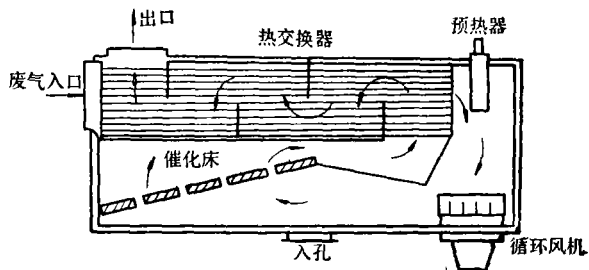


图 6

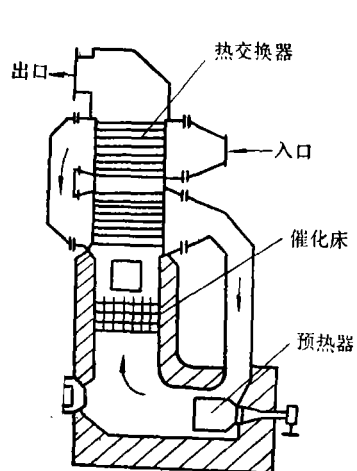


图 7

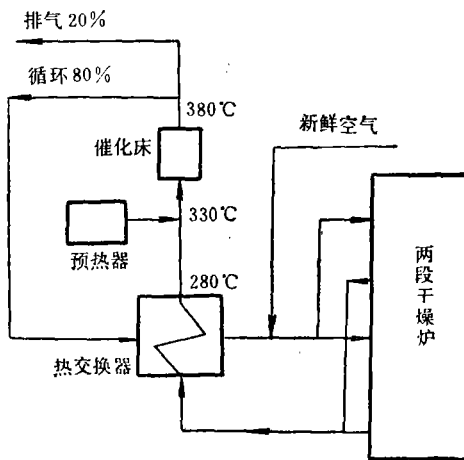


图 8

放在催化燃烧之后,而从干燥炉出来的废气则走直管热交换器管内,以便定期进行清理。

图 8 是聚氯乙烯地板生产的两段干燥炉废气处理流程^[3]。由干燥炉出来的废气先经热交换器加热至 280℃,再与预热器来的高温烟道气混合升温到 330℃ 然后进入催化反应器,废气中的增塑剂在这里燃烧,气体温度升到 380℃。净化后气体的 80% 返回干燥炉,20% 放空。干燥炉的温度由补充新鲜空气来调节。

当废气中可燃物浓度大时,在催化剂上绝热温升可能过高,以致会影响催化剂寿命,这种情况下可采用图 9 的两段催化反应器^[21]。它可由热交换器及旁路管道控制进气温度,使在第一段催化剂中只反应约 50%,

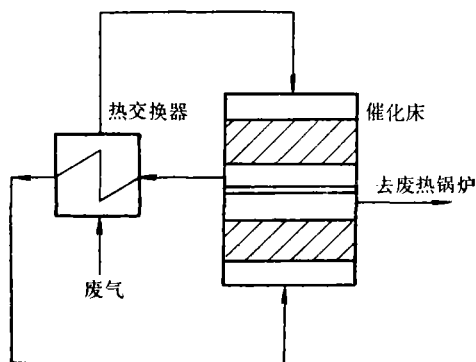


图 9

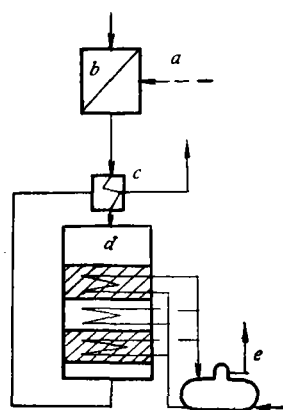


图 10

a——预热器 b——废气入口 c——热交换器
d——催化床 e——废气锅炉

然后经热交换器降温后再进入第二段。出反应器的废气约 520℃,再进入紧接的废热锅炉。也可以采用图 10 的流程,将锅炉水管埋在催化床中直接吸收催化燃烧放出的热量^[3,25]。在这种情况下下的传热效率很高,所需传热面小,锅炉也不须要高级耐火材料衬里。

五、结 束 语

国外在 50 年代就开始有了催化燃烧装置,60 年代便得到较大的发展。而我国在 70 年代才自行设计制成催化燃烧热风循环漆包机,类似的催化燃烧装置只在个别油漆干燥、绝缘材料生产中得到应用。总的说来,不论是在催化剂制造方面或是催化燃烧装置的设计和生产工艺方面都还处于发展阶段,希望有关科研单位和企事业部门加强合作,使催化燃烧这一工艺能广泛应用于消除污染和节约能源的各个方面去。

参 考 文 献

- [1] Westchester, J., *Metal Finishing*, 64(10), 70 (1966).
- [2] 山中龙雄, 化学工業(日), 26 (9), 957; 26(10) 1036(1975).
- [3] Werrer, K. D., *Chem. Eng.*, 75, Nov. 4, 179 (1968).
- [4] Lang, R. L., *Electroplating and Metal Finishing*, 14(9), 327(1961).
- [5] Аланова, Т. Г., Сенькевич, Э. В., *Лакокрасочные Материалы и их применение*, 6, 78 (1973).
- [6] Seales, R. A., *Chemistry and Industry*, 22, 895(1974).
- [7] McDonald, D. P., *Chemical Processing* (London), 9(10), 16(1963).
- [8] Allingham, J. C., *Industrial Finishing*, 16 (195), 36(1964).
- [9] Раздолькина, В. И., Леоненко, В. К., *Пластические Массы*, 5, 22 (1975).
- [10] Степ, Н. Я. *Хим. Пром.*, 4, 268(1976).
- [11] Милюткин, В. С., Шафранский, Е. Л., *Нефтепереработка и Нефтехим.*, 1, 45 (1975).
- [12] Аланова, Т. Г., Робинвич, Л. М., *Хим Пром.*, 3, 233 (1973).
- [13] Аланова, Т. Г., Аносов, В. И., *Хим. Пром.*,

- 5, 395 (1974).
- [14] Терлянская, А. Т., Сорокина, Н. П., *Хим. Пром.*, 11, 850 (1975),
- [15] Hardison, L. C., Dowd, E. J., *СЕР*, 73(8), 31 (1977).
- [16] Калинин, Л. И., Торопкина, Г. Н., *Хим. Пром.*, 10, 748 (1975).
- [17] Знаменский, Ю. Д., Балабанов, В. П., *Хим. Пром.*, 7, 503 (1976).
- [18] Engen Fritz, E. M., *Chemical Processing*, 27 (13), 47 (1964).
- [19] Betz, E. C. et al., *Anstrichmittel*, 66(4), 307 (1964).
- [20] Glukhomyanyuk, A. M. et al., *International Chem. Eng.* 14(2), 303 (1974).
- [21] Brand, H. D., *Chemiker Zeitung*, 95(10), 458 (1971).
- [22] Martin, J., *Galvanotechnick*, 6(12), 1003 (1970), *СА*, 74, 90951.
- [23] Herrmann, E., *Chem-Ing-Tech.*, 37(9), 905 (1965).
- [24] Kenneth, E., *Proceedings of the Fifth Annual Industrial Air Pollution Control Conference*, 1975, p. 335.
- [25] Brandt, H. D., *Industrial Finishing and Surface Coating*, 22(269), 14(1970).
- [26] Miller, M. R. et al., *J. Air Pollution Control Ass.* 17(12), 791(1967).
- [27] Kral, H., *Novel Honeycomb Type Catalysts for Gas Purification*, Collected in *Waste-Solids, Liquids and Gases*, p. 229. 1974.
- [28] Hegedus, L. L., Preprints, Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc., 18(3), 487(1973).
- [29] 邮电 514 厂等, *环境科学*, 3, 17, (1977).
- [30] Pratt, A. S. et al., *Platinum Metals Rev.*, 21 (3), 74(1977).
- [31] 田川太一, *化学工场(日)*, 18(9), 417(1974).

软硬酸碱原则在环境科学中的应用

周 天 泽

(中国科学院环境化学所)

软硬酸碱 (Soft and Hard Acids and Bases, SHAB) 原则是六十年代初在化学领域中提出的关于络合作用及成盐反应性能的经验概括^[1a]十余年来已在有机化学^[2]、催化及化学键理论的研究中得到广泛应用。它的早期工作在文献集^[3]中已详细汇总。近年在我国已引起人们注意^[3-5], 戴安邦^[6]提出酸碱软硬度的势标度及相亲强度等概念, 进而探讨其与络合物稳定性之间的关系。这是将这一原则向量化推进的初步尝试。晚近软硬酸碱概念对金属螯合物形成的研究, 亦颇著成效^[7]。鉴于酸碱反应和络合以及成盐作用在环境中的普遍存在, 也由于 SHAB 原则在地质、生物化学及其他学科中的成功, 因此可以期望将它用于处理环境污染、三废治理、污染物的分析与监测以至环境致病因素的探讨等环境科学的基本问题时, 会提供某些有益的启示, 而迄今国内外关于该主题的系统研究似尚未

见, 本文尝试对此作一简介。为了讨论的方便, 先对软硬酸碱原则在学术思想上的发展加以扼要回顾。

一、软硬酸碱原则要点

在研究金属离子络合物的稳定性时, Schwarzenbach^[1b] 等认为对于一定的配位体, 金属阳离子可以按络合能力分为 A、B 两组; 而对一定的金属阳离子, 配位体亦可分为两类。例如几种金属离子的卤络合物的稳定常数的比较 (表 1) 就可明显地看出 Fe^{3+} 和 Hg^{2+} 对 F^- 和 I^- 的络合能力有很大区别因而按其反应性能应分属不同的两组。而按照酸碱的电子论 (Lewis, 1923), 凡能接受电子对的物质都是酸, 给出电子对的都是碱, 因此所有的络合物形成体 (金属阳离子) 是酸, 配位体是碱。Pearson 综合上述思想并且还注意到某些金属离子, 例如表 1 中的 Zn^{2+} 和