

## 治理技术

# 远红外辐射加热催化床净化有机蒸汽 的实验研究

徐康富 刘启才 贺克斌 范学钢

(清华大学环境工程系)

顾 其 顺

(中国科学院生态环境研究中心)

## 一、前 言

催化燃烧法以净化效果好、相对节能、操作简便及装置本体安全等优点而成为国内外有机蒸气净化的重要手段。现有的装置一般都采用预热气体的工艺，这又限制了节能的程度和造成了催化剂高温工作的条件。以往常从研制耐高温的催化剂和设计高效换热器来改善装置的性能，而未能取得良好的效果。若从设计思想上改革预热气体的惯常做法，采用远红外辐射技术直接加热催化床，问题可望从根本上得到解决。因为：

1. 一般作催化剂载体的陶瓷类无机材料是远红外辐射加热的良受体，直接加热催化床可大大提高热效率。

2. 红外线能选择性地将有有机分子振荡激发至反应状态，而不易为  $N_2$  和  $O_2$  等气体吸收。因而可望在低温进气下净化有机蒸气。

## 二、实验流程、设备和实验方法

实验流程如图 1：

有机废气自烘箱由风机抽出，通过流量计和电预热器进入催化反应器。反应后的气体经冷却后取样排空。

在催化床四周装有由条状元件组装成的圆筒形远红外辐射器，能在  $400-600^\circ\text{C}$  温度范围内发射  $2.5-4\mu\text{m}$  波长的电磁波。在做远红外辐射加热实验时，由它将催化床直接

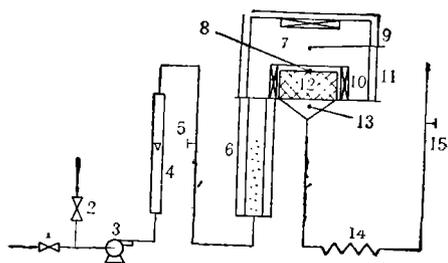


图 1 实验流程图

1. 进口阀门 2. 空气进口阀门 3. 风机 4. 流量计 5. 进口取样点 6. 电加热器 7. 催化反应器 8. 1# 热电偶 9. 2# 热电偶 10. 远红外加热器 11. 保温层 12. 催化剂 13. 3# 热电偶 14. 水冷管 15. 出口取样点

加热至起燃温度以上，并通过调压器调压，维持等量空气流动下的床温。此过程中，预热器不工作，反应器进口气温为常温。但由于反应器是热的，2# 热电偶指示的催化床进口气体温度（包括远红外对热电偶的直接加热）常在  $130^\circ\text{C}$  以上。

预热器由内装瓷环的不锈钢管、外套电炉管和保温层所组成。在预热气体的对照实验中，先由它加热空气，使催化床进口气体和催化床升到起燃温度以上。待床温稳定后，切换阀门，引入有机蒸气。

实验采用中国科学院生态环境研究中心研制的 85HP3 型碲青石圆柱形蜂窝状催化剂和杭州大学化学系研制的 NZP-1 型天然沸石无定形颗粒状催化剂。前者侧壁有少许破损，安放在  $2\text{mm}$  深和环宽  $1\text{mm}$  的子口内；

后者则通过在子口内垫丝网,以等床高堆放在由条状红外元件拼成的圆筒内。因而不能严格控制气体通过两种催化剂的局部床层而出现短路的可能。

实验气体为北京铅笔厂镀膜车间烘箱尾气。由于受车间生产计划限制,只对苯类蒸气作了重点研究。其有机组份为苯和甲苯,色谱分析表明,进口样气中还有其它成份,出峰早、峰低而宽。

气体样品用 100mL 注射器在进、出口取样点同时抽取,而后用 2 或 5mL 注射器送入 SP2305-1 型气相色谱仪分析。在取样和分析时都用源气反复冲洗取样针筒并始终保持源气针筒内的微正压状态。实验中观察到,在测点床温明显上升时,人的嗅觉已很难闻出排出气体的气味,测得的净化率在 95% 以上。

### 三、实验内容及结果

实验从加热催化床的有效性和高净化率所需要的床温及能耗指标三个方面对两种加热工艺作了重点比较和研究,确认了新工艺比现工艺具有优势。现将主要结果介绍如下。

#### 1. 两种加热方式对催化床预热效果的比较

对 85HP3 和 NZP-1 两种催化剂,分别作了等功率条件下两种加热方式的升温试验。为了模拟现工业装置启动阶段的温度条件,对 85HP3 催化剂又做了 4 倍于远红外加热功率的电加热实验,将催化床进口温度加热至 200℃ 以上,通过热空气预热催化床。而新工艺是不用任何热载体的。

实验按一定的时间间隔记录床温。对新工艺从接通电源开始计时。用现工艺在电加热器达到正常工作温度后,从通入空气开始计时,所得结果见图 2。图 2 表明:

(1) 在电加热远远达不到气体预热温度的小功率下,远红外辐射却能有效地加热催

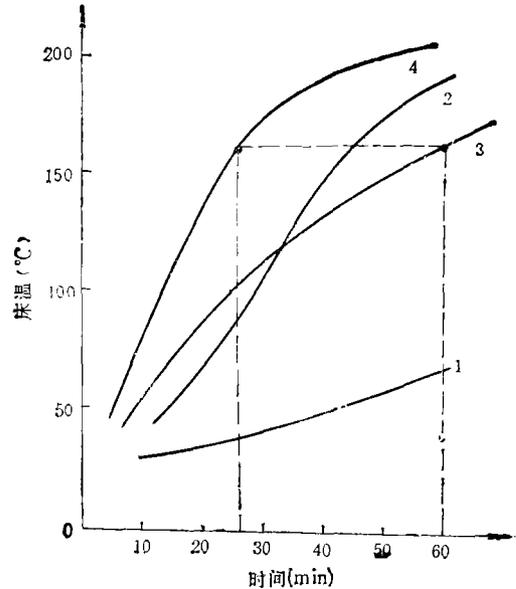


图 2 不同加热方式下催化床的升温曲线

1. NZP-1 300W 电加热升温曲线
2. NZP-1 300W 红外加热下的升温曲线
3. 85HP3 1200W 电加热下的升温曲线
4. 85HP3 3000W 红外加热下的升温曲线

化床。

(2) 远红外辐射加热对实验所用两种不同载体材料的催化剂同样有效,升温曲线的差异只反映了两者的热容的不同。

(3) 远红外辐射加热比 4 倍于自身功率的电加热升温要快得多,达到同一床温所需的时间可以减半。

虽然本实验装置结构决定了电加热效率较低,但新工艺所具有的能耗低和升温快的优势却是十分明显的。

#### 2. 两种加热工艺净化效果的比较

此项比较原则上是在相同床温和不同进气温度下进行的。对床温采取了必要的控制措施,在等量空气流动情况下,先使床温基本稳定,而后通入有机废气,实验结果见表 1、表 2 和图 3。

表列床温实际上是催化床上表层中心测点的温度。周边型的远红外辐射加热方式决定了催化床中心温度低于四周温度。这会使新工艺的净化率高于同一指示温度下现工艺。

表 1 两种加热方式下 85HP3 催化剂的净化率\*\*\*

加热方式	温 度 (°C)			浓 度 (mg/m <sup>3</sup> )				净 化 率 (%)		
	进口气	床 温*	出口气	入 口		出 口		苯	甲 苯	
				苯	甲 苯	苯	甲 苯			
远红外加热	130	210	190	1322	529	41.3	14.0	96.9	97.5	
	130	210	220			36.6	13.6	97.2	97.6	
	130	210	240	1313	564	36.9	14.0	97.4	97.6	
	130	210	260			34.1	13.6	97.2	97.5	
	130	210	280	1365	590	34.0	12.7	97.4	97.7	
电加热	200	200	200	858	通 废 气 后 床 温 无 温 升					
	255	250	240	835	320	24.4	8.2	97.1	97.4	
	255	255	260	811	320	25.8	9.5	97.0	97.0	
	255	255	280	640	238	21.7	7.7	96.6	96.8	
	240—245**	240—268	230—290	1201—1236	533—540	21	8	96.8—98.3	97.3—98.5	

\* 床温为上表面中心温度 (见图 1)。

\*\* 另一组试验之开始和终了的结果。

\*\*\* 流量: 6m<sup>3</sup>/h; 空速 14000h<sup>-1</sup>。

表 2 两种加热方式下 NZP-1 催化剂的净化率\*\*\*

加热方式	温 度 (°C)			净 化 率 (%)	备 注
	进口气	床 温*	出口气		
远红外加热	120	200	180	71	净化率随床温升高变化不大, 有局部短路影响, 只有红外辐射器和四周催化床温度足够高时, 短路影响才较小。
	135	255	265	90	
	130	235	255	90	
	170	300	290	92	
	190	340	315	97	
电加热	240	220	185	57	红外辐射器为冷态, 短路影响较大。
	250	280	230	73	
	250	305	250	77	
	275	340	250	84	
		340	270	220	99
	370	300	250	99	

\* 床温为上表层 1cm 处中心温度。

\*\* 预热器出口温度比催化床进口气高, 预热器壁面处温度更高, 能发生直接燃烧。

\*\*\* 流量 6m<sup>3</sup>/h; 空速 7500h<sup>-1</sup>。

的净化率。然而也正因为中心温度低, 它就限制了净化率的提高。只有当中心温度达到足够高的反应温度时, 才能取得高净化率。而这时四周高温区对净化率的贡献已很小, 如图 3 所表明的, 在某一温度点之后, 净化率随温度的升高几乎不再变化。故在高净化率

下, 或因气体短路影响净化率不随床温明显变化时, 用中心测点温度表征床温仍有实际意义。即使如此, 仍可作出如下结论: 新工艺勿需更高床温就能取得与现工艺相同的净化率。

### 3. 两种加热工艺节能效果的对比实验与

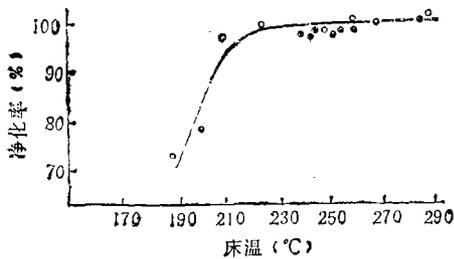


图 3 不同加热方式下床温与净化率的关系

- × 远红外加热的净化率
- 电加热的净化率

论证。

鉴于两种加热方式在结构上对加热效率有一定影响和床温有不同分布,以及有机组分浓度有可能波动,本实验通过研究出口气温和净化率的关系进而探讨新工艺的节能效果。由于出口气温和反应温升密切相关,而现场实验又不易控制反应温升,实验采用动态取样法。催化床轴向温差增大,加上气体短路及为了防止预热器内直接燃烧而对气体预热温度有所限制,NZP-1 颗粒状催化剂不能取得高净化率下可对照的实验数据。85 HP3 蜂窝状催化剂,因其热惯性小,气体短路影响小,虽有径向温度分布的不利影响,实验结果仍显示了新工艺的节能优势。

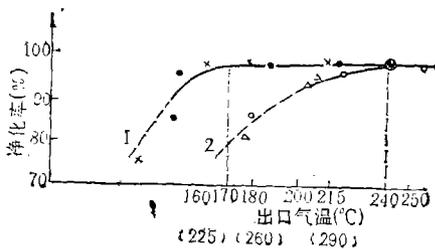


图 4 不同加热方式下出口气温和净化率的关系

从图 4 中可以看出,新工艺达到高净化率时的出口气温比床温低 80°C,比现工艺低约 70°C,而与现有装置中换热器的排出口气温(约 170°C)十分接近。若远红外加热的进口气温不受反应器结构的传热影响,并排除催化床径向温度分布的不利影响,即四周高温区对净化率的影响小,而对提高出口气温的

作用却很大,新工艺的节能优势将更为显著。

化工理论与实践表明,当反应热效应大时,气-固相催化反应的相间温差也很大。从有机蒸气催化燃烧工业装置的运行经验看,在可实现自持反应的浓度范围内,相间温差常在 150°C 以上。根据本项实验结果,利用这种相间温差,设计远红外辐射加热催化床和低温进气的冷流式催化燃烧装置,可望圆满解决现装置存在的基本问题。

#### 四、实验结果讨论

新工艺无需更高的床温即能取得与现工艺相同的净化率。这可用催化反应的基础理论来解释。

因为催化反应是在催化剂表面上发生的。冷态的反应物分子首先吸附在热的催化剂表面上,从而获得反应所需的活化能。气体分子的属性决定了这一过程是极短暂的,固体催化剂相对又具有充分大的热容,给出这部分能量不至于马上降温而影响反应的发生。接着发生的反应热的释放又能及时给催化剂补充能量。只要外加的红外能和反应热能补偿冷气流带走的热量,保证一定的床温,反应即可继续进行。

初步的实验结果已预示了床温的决定作用。在电加热实验中,多次发现调低进口气温而催化床测点温度升高的现象。在切断预热器电源,只靠反应系统的热容和反应热维持反应的实验中,进口气温从 260°C 连续降温至 160°C, NZP-1 催化床中心温度反而从 240°C 稳步上升到 370°C,净化率则从停电前的 79% (包括预热器内的直接燃烧效率) 上升至 82% (见表 3)。除了反映预热器内有明显的直接燃烧作用外,这一现象也表明:没有远红外辐射加热,低温进气也能照常反应,使中心床温因有机组分集中在催化床上燃烧而不断升高。随着进口气温继续下降和四周催化剂的进一步冷却,净化率快速下降,而催化床中心降温则相对缓慢。当降温过程经过

半小时之后,中心床温仍维持在 300℃,净化率亦在 50% 以上.这一事实说明,催化反应仍在中心高温区进行,并不需要专门设置红外源来作选择性的振荡激发.

表 3 电加热器停电降温过程中床温和净化率的变化\*

入口气温(℃)	260	225	220	190	160	115	105	95
床温(℃)	240	285	320	355	370	350	315	280
净化率(%)	79	78	80	81	82	67	54	52

\* 催化剂 NZP-1 空速 8000hr<sup>-1</sup>

当然也应该看到,有机分子吸收了对应波长的红外线,可降低自身反应的活化能,分子运动也将变得激烈,从而增加了与催化剂表面碰撞的机率,有利于提高净化率.此外,催化床作为远红外加热的良受体,同时也是好的发射体,在反应温度下也发射红外光.若需鉴别床温和远红线在反应中所起的作用,则待作进一步的实验室研究.

### 五、结 论

根据以上实验及分析,可得出如下结论:

1. 远红外加热对矽青石和天然沸石等载体材料催化剂的升温是非常有效的.在预热

气体远远不能达到所需温度的低功率下,远红外辐射仍能有效地加热催化床,且可大大缩短升温时间.

2. 对苯系蒸气,新工艺不需要更高的床温即能取得与现工艺同样高的净化率,且排气温度低;85HP3 催化剂的直接排气温度表明,其节能潜力可与工业热交换器相比.

3. 按新工艺设计冷流式催化燃烧装置,技术上是完全可行的(文献[1]中的实例和我国航天部 511 所在福州印刷厂采用远红外辐射加热催化床启动成功的事例实际上已作出了证明);在延长催化剂寿命、简化装置结构、节能和经济性方面具有明显的潜在优势.

致谢: 本实验研究工作得到了清华大学环境工程系李天敏老师、中科院环化所贺兆琪同志、北京铅笔厂环保科和镀膜车间的帮助与支持,谨以致谢!

### 参 考 文 献

- [1] Шафигуллин, А. Б., Промышленная очистка газов, (2), 24 (1983).
- [2] 王文兴,工业催化,第 26 页,化学工业出版社,北京,1978 年.
- [3] 卢为开等,远红外辐射加热技术,第 108 页,上海科学技术出版社,上海,1983 年.

(收稿日期: 1983 年 5 月 10 日)

## 采用新催化剂消除氧硫化碳合成中的环境污染

罗 东 升

(青海省环境科学研究所)

氧硫化碳(COS)是合成硫代氨基甲酸酯类农药及医药的重要中间体.关于它的合成,国内外已有不少报道<sup>[1-3]</sup>.一般都是在催化剂的催化下,由一氧化碳和硫进行气相反

应而合成的.目前,国内生产均以 13X 分子筛为主.该催化剂选择性差、收率低,生产过程中环境污染严重.为此,我们研究出一种新催化剂——二硫化铁,应用生产后,从工艺

Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing)

In order to solve the current problems in catalytic incineration devices for organic vapour abatement thoroughly, an experiment has been done, compared with the existing technology, the innovative design is that far-infrared radiation is used for heating catalytic bed only, not heating vapour and catalytic bed both. The results show that ignition point can be considerably reduced and pre-heating time shortened. For benzene vapour, the efficiencies at low inlet temperature are not less than those obtained by existing technology if temperatures of catalytic beds are same. For exhaust gas, when temperature is about 170°C, high efficiency (97%) under the experimental conditions has been obtained by using honey-comb Pt catalyst. (See pp. 38—42)

### **Abatement of Pollution in Process of Synthesizing Carbon Oxysulfide by Using a New Catalyst**

*Luo Dongsheng* (Qinghai Provincial Institute of Environmental Protection, Xining)

This paper deals with a waste-free technology. In the process of synthesizing carbon oxysulfide (COS), a new catalyst has been used to replace 13X molecular sieve, so that the yield of COS can rise from 65% to 90%. Because of enhancement of synthetic gas quality and reduction of hazardous gas, the system of gas purification would be removed in the process, by which environmental contamination is eliminated. The catalyst process is simple, the cost is low and life span of the catalyst is long. Annually, taking count of output of COS 7000 NM<sup>3</sup>, 1500 tons of waste lye and 45 tons of waste CS<sub>2</sub> will be decreased. (See pp. 42—45)

### **Rapid Determination of <sup>137</sup>Cs in Pollutant Samples**

*Ma Junjie* (Liaoning Provincial Institute of Labour

Hygiene, Shenyang)

A method for rapid determination of <sup>137</sup>Cs in pollutant samples is presented in this paper. Sample solution passes directly through an exchanging cushion made from 0.5 g ammonium molybdophosphate (AMP) in which <sup>137</sup>Cs is absorbed.  $\beta$ -activity of the cushion is determined with ordinary counter FH-408. The results show that the recoveries of <sup>137</sup>Cs from 200 ml water and 5g soil samples were 95.1% and 87.5% respectively. The lowest determination limits for water and soil were 8.6 and 370 Bq/kg respectively. These meet the needs of determining <sup>137</sup>Cs in pollutant samples. The method is simple and convenient, meanwhile the result can be given within 3 hours. (See pp. 46—49)

### **Concentration Distributions and Transferable Characteristics of Radionuclides in the Reservoir Site of the Yangtze Gorges (Sanxia) and Its Upper Reaches**

*Pang Jufeng et al.* (Shaanxi Provincial Research Institute of Preventive Medicine, Xian)

Using concentration data of radionuclides in samples from water environment of Sanxia water-power conservancy project project site and its upper reaches, which were measured by means of the Anti-Compton Ge(Li) Gamma-Ray Spectrometer, we worked out statistics analysis to obtain the frequency distributions of concentrations of the main radionuclides in sediment and river water. Meanwhile, the enriched factors of radionuclides by aquatic animals and plants and the allocation coefficients of radionuclides in various mediums were discussed. The internal radiation doses caused by the radionuclides of the public in this area were evaluated and health evaluation was made. (See pp. 75—82)