

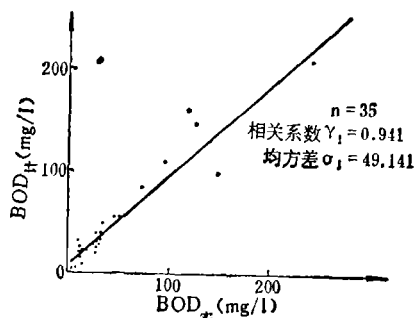


图 4 污染带内任意点实测值与计算值对比图

该数学模型应用起来十分方便，公式的函数形式简单（仅涉及初等函数），特别是对于进一步深入研究污染物质稀释自净规律时，应用该数学模型可以求得积分解析解，从而避免进行繁重的数字积分的工作。对于河流污染的治理做系统最优分析时，应用该数学模型可便于做线性规划或动态规划。

研究天然河流稀释自净规律时，通常所应用的是一元模型，其应用条件是全断面完

全混合以后的河段。因此假定污水由排污口进入河流后很快就完全混合。但实际上在达到完全混合之前尚有掺混段和过渡段存在。一元模型所忽略河段的稀释扩散规律可用该二元数学模型得到。它填补了这一段的空白。

我国工业城市的排污现状多数是利用原有天然河道或人工渠道，而且排污口十分密集，前一排污口排入河流后的污水浓度在河中稀释扩散尚未达到全断面混合，又有第二个排污口排出污水汇入，因而稀释扩散规律较为复杂。该二元数学模型的建立为解决这一问题打下了基础。

### 参 考 文 献

- [1] 李行伟，环境水力学及其应用，华东水利学院，1981年。
- [2] 菲赫金哥尔兹，微分方程教程，人民教育出版社，1953年。
- [3] 潘维栋，数理统计方法，上海教育出版社，1980年。
- [4] 张书农，河流动力学，华东水利学院，1957年。

## 汽车排出气的污染控制\*

金文才 执笔

（冶金部贵金属研究所）

### 一、前 言

大气污染是当前环境污染的主要方面之一，而汽车排放的有害物质在大气污染源中占有很大的比例，特别是在汽车产量及保有量较多的国家更是如此。1940年洛杉矶市发现有浅兰色的光化学烟雾<sup>[1]</sup>，1971年东京首次发生光化学烟雾<sup>[2]</sup>，就是由汽车排放物所造成的。

控制汽车排放污染物的主要方法有废气

再循环法、洗涤法、再燃法、催化法等，比较成功而实用的方法是催化法。

### 二、催 化 剂

催化剂的外型为腰圆柱形，如图1所示。催化剂的主要尺寸及物性如下：

外型 (mm):  $(R52.2 + 70.3) \times 96$

体积 (cm<sup>3</sup>):  $\sim 1500$

\* 参加催化剂研制的主要人员有阙振寰、杨汝琳、李毅民、李良果、蒋竹风、徐德信、史光亚等同志。

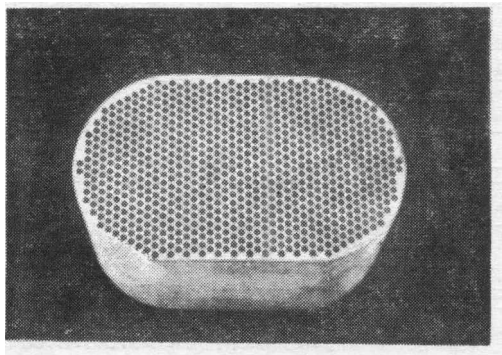


图 1 腰圆形催化剂外型

重量 (g): ~900  
 强度 ( $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$ ): >4.6  
 孔道平均直径 (mm): ~3.7  
 壁厚 (mm): ~0.7  
 孔道密度 (孔/ $\text{cm}^2$ ): ~5  
 孔容体积比 ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ): ~53.5  
 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )\*: 8—10  
 涂层比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )\*: 170

### 三、结果与讨论

#### (一) 实验室实验

##### 1. 评价装置及方法

评价装置流程图如图 2 所示。配气使用的气体有  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$ 、空气。 $\text{CO}$  用 QGS-04 型红外气体分析仪分析,  $\text{NO}_x$  用萨茨曼法比色测定,  $\text{HC}$  用气相色谱法。

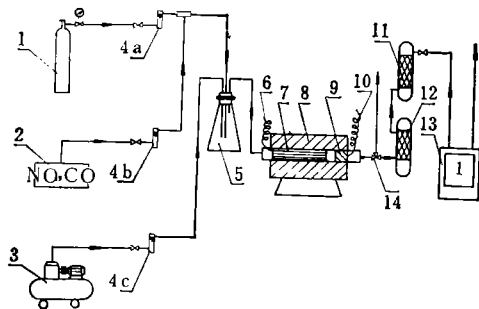


图 2 催化剂评价装置流程示意图

1.  $\text{N}_2$  钢瓶 2. 加压气袋 3. 空压机 4. abc 流量计  
 5. 混气瓶 6、10. 测温热电偶 7. 陶瓷管预热器 8. 管式炉 9. 催化剂 11、12. 过滤器 13. 红外气体分析仪  
 14. 放空三通

净化率按下式计算:

净化率(%)

$$= \frac{\text{进气中某物质含量} - \text{排气中某物质含量}}{\text{进气中某物质含量}} \times 100\%$$

#### 2. 条件实验结果

##### (1) 不同载体对催化活性的影响

载体的成份及制备方法对催化剂活性有很大影响。在相同条件下 (铂含量 0.2%, 空速  $5 \times 10^4 \text{ 时}^{-1}$ ,  $\text{CO}$  含量 5%, 其余为配制的空气成分, 下同.), 对不同载体的催化活性进行了评定, 结果如表 1 所示。

不同造孔剂对载体造孔进而对催化活性的影响示于表 2。

##### (2) 不同活性涂层对催化活性的影响

由于烧成的陶瓷载体比表面积小, 为提高活性物质的分散度及其催化性能, 在载附活性金属之前, 先在陶瓷载体上加一层活性

表 1 载体对催化活性的影响

| 载体主要成份                               | 烧成温度  | 300℃ 时 $\text{CO}$ 净化率 |
|--------------------------------------|-------|------------------------|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (主相)  | ~900℃ | 99.6%                  |
| 75 氧化铝料                              | 1150℃ | 98.0%                  |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 瓷泥料 | 1120℃ | 90.0%                  |
| 瓷泥料                                  | 900℃  | 90.0%                  |
| 瓷泥料                                  | 1100℃ | 85.2%                  |

表 2 造孔剂对催化活性的影响

| 造孔剂    | 开始反应温度 (℃) | 点火温度* (℃) | 300℃ 时 $\text{CO}$ 净化率 |
|--------|------------|-----------|------------------------|
| 纤维素粉   | 85         | 110       | 几乎完全净化                 |
| 甲基纤维素粉 | 140        | 170       |                        |
| 淀粉     | 125        | 190       |                        |
| 聚丙烯粉   | 260        | 300       | 43%                    |

\* 系指  $\text{CO}$  净化率 50% 时的温度

层。不同材料的涂层催化活性不同, 其结果示于表 3。

##### (3) 金属活性组分对 $\text{CO}$ 净化率的影响

对活性金属的选择, 进行了铂、钯和铂钯

\* 流动吸附色谱法测定值。

表 3 不同活性涂层对催化活性的影响

| 涂层材料* | 开始反应温度 | 点火温度 | 300℃时CO净化率 |
|-------|--------|------|------------|
| A胶    | 135℃   | 170℃ | 96%        |
| B胶    | 165℃   | 200℃ | 96%        |
| C胶    | 230℃   | —    | 27%        |
| D胶    | 230℃   | 250℃ | 94%        |

\* A. B. C. D 胶为不同工艺的氧化铝胶, 本实验选用 A 胶。

表 4 金属活性组分对 CO 净化率的影响

| 活性组分        | 开始反应温度 | 点火温度 | 300℃时CO净化率(%) |
|-------------|--------|------|---------------|
| 钯           | 215℃   | 230℃ | 98            |
| 钯: 铂=1:1    | 190℃   | 230℃ | 98            |
| 钯: 铂=1:0.75 | 165℃   | 180℃ | 99            |
| 钯: 铂=1:0.5  | 205℃   | 220℃ | 98            |
| 钯: 铂=1:0.25 | 195℃   | 220℃ | 97            |
| 铂           | 130℃   | 170℃ | 几乎完全净化        |

表 5 铂含量对催化活性的影响

| 铂含量(%) | 点火温度(℃) | CO 净化率达 90% 时的温度(℃) |
|--------|---------|---------------------|
| 0.020  | 300     | 420                 |
| 0.059  | 300     | 410                 |
| 0.100  | 150     | 270                 |
| 0.200  | 150     | 260                 |
| 0.300  | 150     | 250                 |

双组份各种比例实验(表 4), 结果以含铂量为 0.1% (重量) 为好。

#### (4) 铂含量对催化活性的影响

用同样载体, 同样涂层, 相同载附方法, 浸渍不同含量的铂制成催化剂, 其活性评价结果如表 5 所示。

#### (5) CO 浓度和空速对 CO 净化率的影响

汽车发动机的排气量及排气中的 CO 等有害物质的浓度均随其工作状况的变化而发

生很大的波动。为适应这种情况, 对同一催化剂在不同的 CO 含量及不同空速下进行了活性考察, 结果分列于表 6 和表 7。

#### (6) 温度对 CO 净化率的影响

在固定条件下(CO 含量 5%, 空速  $5 \times 10^4$  小时<sup>-1</sup>), 对各种催化剂做温度与 CO 净化率关系曲线, 结果如图 3 所示。

#### (7) 钨催化剂的评价

用 CO-NO<sub>x</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系进行配气实验, 考

表 6 CO 浓度对净化率的影响

| CO 浓度(%)         | 0.6 | 1.25 | 2.5 | 7.5 | 10 |
|------------------|-----|------|-----|-----|----|
| 300℃ 时 CO 净化率(%) | 91  | 88   | 88  | 91  | 91 |

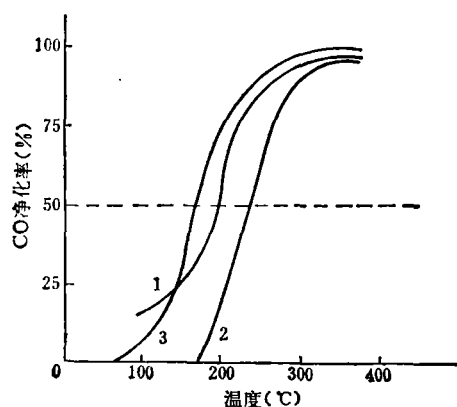


图 3 温度对 CO 净化率影响

1. 陶瓷载体, 氧化铝涂层, 铂含量 0.1% (重量) 2. 陶瓷载体, 无涂层, 铂含量 0.3% 3. 陶瓷载体, A 胶, 铂含量 0.1%

察钨催化剂的活性, 表 8 列出几种钨催化剂评价结果。

#### (二) 发动机台架实验

##### 1. 实验装置与方法

##### (1) 主要实验仪器和设备

表 7 气体空速对 CO 净化率的影响

| 空速 (h <sup>-1</sup> ) |       | 2.5×10 <sup>4</sup> | 3.0×10 <sup>4</sup> | 5.0×10 <sup>4</sup> | 7.5×10 <sup>4</sup> | 10×10 <sup>4</sup> | 14×10 <sup>4</sup> |
|-----------------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 400℃ 时 CO 的净化率(%)     | A 催化剂 | ~100                | ~100                | ~100                | 91.5                | 90.0               | 77.3               |
|                       | B 催化剂 | 98                  | —                   | 98                  | 71                  | —                  | —                  |

表 8 几种钌催化剂的评价结果

| 催 化 剂 类 型            |      | Ru-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ru-BaO | Ru-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * | Ru  |
|----------------------|------|-----------------------------------|--------|-------------------------------------|-----|
| NOx 含量 (ppm)         |      | 151                               | 113    | 1000                                | 550 |
| 不同温度下的<br>NOx 净化率(%) | 200℃ | 48                                | 57     | 95                                  | 20  |
|                      | 300℃ | 89                                | 81     | 96                                  | 95  |
|                      | 400℃ | ~100                              | 81     | 96                                  | 98  |
|                      | 500℃ | ~100                              | 90     | 97                                  | 92  |

注: 空速为  $3 \times 10^4$  小时<sup>-1</sup>.  
\* 为不同制备工艺.

轿车用 V-8 型发动机, 220kw 电涡流测功机, EiFC-1083 型汽车排气测定装置(附有直接取样管及 CVS-103 型定容取样器), 带有导流片的不锈钢催化反应器, 二次空气泵.

发动机用 85# 汽油.

(2) 实验方法

催化剂装量 氧化型二块, 还原型一块.

稳定工况: 怠速、20 公里/时、40 公里/时、60 公里/时、80 公里/时.

非稳定工况 仿日本 10 段法<sup>[3]</sup>、11 段法、美国 LA-4 法<sup>[3]</sup>.

2. 实验结果与讨论

(1) 氧化型铂催化剂的冷起动性能

为了使催化反应器能在发动机冷起动后尽快起作用, 要求催化剂具有良好的低温活性. 测定催化剂低温活性的做法是在发动机

冷起动后, 立即以 30 公里/时的稳定工况运转, 同时直接取样连续测定排气中的 CO 及 HC. 随着时间的推移, 排气温度逐渐上升, 催化剂开始起作用, 排气中的 CO 及 HC 量随即逐渐下降, 以开始测定的 CO 及 HC 量为基准, 计算以后各点的 CO 及 HC 净化率, 结果列于表 9.

从表 9 看出, 蜂窝状载铂催化剂具有良好的冷起动性能, 点火温度约 140℃, 当净化率高达 90% 时, 相应的排气温度分别为 CO: 180℃, HC: 240℃.

(2) 稳定工况下的实验结果

由表 10 可见, 该催化反应器对 CO、HC、NO<sub>x</sub> 均有良好的净化性能, 特别是氧化型铂催化剂, 对 CO 及 HC 的净化率几乎都维持在 90% 以上. 从背压大小来看, 基本上可以忽略. 在 80 公里/时的较高工况下,

表 9 氧化型铂催化剂的冷起动性能

| 发动机运转时间<br>(min) | 排气温度        |             | 排 气 成 分 测 定 值 |      |         |      |                        |
|------------------|-------------|-------------|---------------|------|---------|------|------------------------|
|                  | 反应器前<br>(℃) | 反应器后<br>(℃) | CO(%)         | 净化率  | HC(ppm) | 净化率  | CO <sub>2</sub><br>(%) |
|                  |             |             | 数值            | (%)  | 数值      | (%)  |                        |
| 0.5              | 80          | 30          | 2.8           | 0    | 2971    | 0    | 9.88                   |
| 1.5              | 120         | 40          | 2.3           | 18.7 | 1994    | 32.9 | 11.4                   |
| 2.5              | 140         | 60          | 1.3           | 55   | 1284    | 57   | 12.5                   |
| 3.5              | 160         | 80          | 0.58          | 79   | 748     | 75   | 13.4                   |
| 4.5              | 180         | 110         | 0.2           | 93   | 462     | 85   | 13.9                   |
| 5.5              | 200         | 140         | 0.12          | 96   | 360     | 88   | 14.0                   |
| 6.5              | 210         | 180         | 0.09          | 97   | 304     | 89   | 14.1                   |
| 8.5              | 240         | 300         | 0.07          | 97   | 264     | 91   | 14.2                   |

表 10 催化反应器在稳定工况下的净化性能及背压

| 工 况     | CO         |            | HC           |            | NO <sub>x</sub> |            | 背压<br>(mm 水柱) |
|---------|------------|------------|--------------|------------|-----------------|------------|---------------|
|         | 测定值<br>(%) | 净化率<br>(%) | 测定值<br>(ppm) | 净化率<br>(%) | 测定值<br>(ppm)    | 净化率<br>(%) |               |
| 怠速      | 0.055      | 98.1       | 694          | 97.1       | 4.0             | —          | 4             |
| 20 Km/h | 0.055      | 97.5       | 415          | 97.1       | 11.0            | 87.4       | 6             |
| 40 Km/h | 0.094      | 97.4       | 204          | 94.6       | 17.8            | 84.8       | 7             |
| 60 Km/h | 0.077      | 95.8       | 246          | 90.2       | 24.9            | 83.3       | 20            |
| 80 Km/h | 0.153      | 92.2       | 225          | 88.7       | 74.5            | 66.6       | 50            |

表 11 催化反应器在非稳定工况下的性能

| 测定成分            | 实验方法及<br>计算结果 | 按日本 10 段法       |                  |            | 按美国 LA-4 法 [4]              |                               |
|-----------------|---------------|-----------------|------------------|------------|-----------------------------|-------------------------------|
|                 |               | 装反应器前后的排放量及净化率  |                  |            | 装催化反应器<br>后的排放量<br>(g/mile) | 美联邦 1977<br>年规定标准<br>(g/mile) |
|                 |               | 空白排放量<br>(g/Km) | 净化后排放量<br>(g/Km) | 净化率<br>(%) |                             |                               |
| CO              |               | 86.2            | 4.32             | 95.1       | 2.1                         | 15                            |
| HC              |               | 15.0            | 0.64             | 95.7       | 0.25                        | 1.5                           |
| NO <sub>x</sub> |               | 2.15            | 0.73             | 65.9       | 0.48                        | 2.0                           |

表 12 寿命实验结果

| 车速<br>Km/h | 无催化剂时含量*<br>(ppm) |       | 反应器内装入催化剂, 0 公里时含量<br>(ppm) |        |      |        | 催化剂使用三万公里后的含量<br>(ppm) |        |      |        |
|------------|-------------------|-------|-----------------------------|--------|------|--------|------------------------|--------|------|--------|
|            | CO                | HC    | CO                          | 净化率(%) | HC   | 净化率(%) | CO                     | 净化率(%) | HC   | 净化率(%) |
| 0          | 4200              | 440   | 60                          | 98.6   | 122  | 72     | 60                     | 98.6   | 180  | 59.1   |
| 20         | 2400              | 100   | 10                          | 99.6   | 64.6 | 54     | 25                     | 99.0   | —    | —      |
| 40         | 4050              | 170.5 | 20                          | 99.5   | 104  | 39     | 174                    | 95.7   | 67   | 60.7   |
| 60         | 6300              | 220   | 190                         | 97.0   | 71   | 67.7   | 310                    | 95.1   | 65   | 70.5   |
| 80         | 9600              | 335   | 400                         | 95.8   | 81   | 75.8   | 1260                   | 86.9   | 72.5 | 78.4   |
| 80         | 9750              | 325   | 380                         | 96.1   | 68   | 79.1   | 1470                   | 84.9   | 67.5 | 79.2   |
| 60         | 6450              | 215   | 90                          | 98.6   | 53   | 25.3   | 250                    | 96.1   | 40   | 81.4   |
| 40         | 4800              | 165   | 30                          | 99.4   | 76   | 53.9   | 70                     | 98.5   | 38   | 77     |
| 20         | 3600              | 115   | 40                          | 98.9   | 44   | 61.7   | 45                     | 98.8   | 60   | 47.8   |
| 0          | 5400              | 275   | 75                          | 98.6   | 128  | 53.4   | 62                     | 98.9   | 132  | 52     |

\* 取 2 万公里时,无催化剂时测定的含量为计算基准。

背压仅有 50mm 水柱,由此表明,发动机的功率损失可以忽略。

### (3) 非稳定工况下的实验结果

由表 11 可见,装催化反应器后的排放量,除 NO<sub>x</sub> 达到国外 1977 年规定外,其余都相差较大,原因系内燃机的 CO、HC、NO<sub>x</sub> 排放量过大。还需从机内和催化剂两方面进

行改进。

另外,装催化反应器后 0—90 公里/时的加速时间增加不大,远低于 10%,使用上是完全许可的。

### (三) 催化剂寿命实验

供寿命实验用的 78-型催化剂为腰园型陶瓷载体,氧化铝胶涂层,含铂 0.1% (重量)

催化剂。

催化剂的寿命实验是用 CA-770J 型轿车于北京地区不同道路条件下,进行了三万公里行车实验。汽车在行驶 0 公里时和以后每隔 5000 公里在弥荣 MD-200 型汽车转鼓实验台上等速工况下测量。

从表 12 看出, 78-型催化剂在 0 公里时 CO 净化率高达 98% 以上, HC 净化率在 50—80% 之间, 汽车行驶三万公里后, CO 净化率仍高达 95% 以上, HC 净化率略有上升。由此表明, 78-型催化剂在长期运行中仍能具有良好的催化活性。

#### 四、结 论

1. 氧化型蜂窝陶瓷载体催化剂点火温度低, 净化效果好, 排气阻力小, 符合使用要求。还原型钨催化剂也有良好的初活性。

2. 蜂窝状催化剂由于其排气阻力小, 因而对汽车发动机的动力性、加速性影响不大, 符合汽车使用。

3. 对催化剂的使用寿命做了初步考查, 已行驶 3 万公里, 性能良好。今后应继续实验, 以便达到高活性、长寿命的要求。

4. 为了节省贵金属, 必须进一步寻找低铂族组分(甚至完全非铂族组分)的催化剂, 以便在汽车及工业废气的净化方面广泛应用。

致谢: 长春汽车研究所尹德魁、王春淑、陈偲、刘子民、何秋兰等同志做了大量的台架和寿命实验工作。本所何长彪、朱谦俊、夏幽兰、李跃萱、蔡美兰、李汝明及昆明工学院何少先同志做了部分工作。

#### 参 考 文 献

- [1] Acres, G. J. K. and Cooper, B. J., *Platinum Metals, Rev.*, **16** (3), (1972).
- [2] 中国科学技术情报研究所, 国外公害概况, 人民出版社出版, 1975.
- [3] 芳住帮雄, 菱田一雄, 空气清静, 昭和 56 年第 1 卷第 1 号.
- [4] Harrison, B., *Platinum Metals Rev.* **25**, (1), (1981).

## 751 氢型大孔螯合树脂处理铜矿酸性废水\*

郭 志 英

(江西铜业公司武山铜矿)

铜矿酸性废水(坑道水、洗矿水、废石场渗漏水)含多种有害成份。其中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子浓度, 以及 pH 值均超出工业污水排放标准, 需经处理方能外排。又鉴于  $\text{Cu}^{2+}$  含量较高 ( $> 100$  毫克/升), 故处理时应予以回收。

已有的工作<sup>[1,2]</sup>皆沿用中和沉淀法, 而所形成的氢氧化物含水渣既难于过滤, 又在库存过程中是否存在复溶问题一时尚难定论, 因而不便贸然取之。

本文报道的 751 氢型大孔树脂处理法,

不仅能不经萃取直接由洗脱液电积获取电积铜, 而且能从中回收锌(锌、镉渣), 工艺简捷, 试验结果令人满意。

#### 实 验 部 分

##### 1. 751 大孔树脂的预处理

该树脂系华东师范大学、上海树脂厂共同研制的钠型产品。结构式为:

\* 俞永庆等负责分析, 吴志江等参加实验, 特致谢忱。