

表 3 处理工业废水的效果

药剂浓度* (mg/L)	COD(mg/L)			色 度 (倍)		
	处理前	处理后	去除率 (%)	处理前	处理后	去除率 (%)
PSAM(100)	627.8	466.8	25.6	450	120	73.3
PSAM(150)	627.8	408.5	34.9	450	80	82.2
PAC(100)	627.8	466.8	25.6	450	220	51.1
PAC(150)	627.8	408.5	34.9	450	200	55.6

* 以有效浓度计。

剂的工业废水, PSAM 仍具有较好的脱色效果, 并且具有和 PAC 相同的 COD 去除能力。

三、结 论

1. PSAM 是一种同时具有絮凝和脱色效果的新型无机高分子絮凝剂, 具有良好的去

浊能力, 在 pH 为 5.5—10.5 范围内絮凝效果最佳。

2. PSAM 具有两个最佳脱色区, 一是 pH 大约在 6—8 范围内, 另一是 pH 为 13.0 左右。

3. PSAM 具有良好的贮存稳定性。

参 考 文 献

- [1] Hasegawa, T. et al., *Proceedings of International Conference on Water & Wastewater*, pp.63—68, Academic Periodical Press, Beijing, 1989.
- [2] Iler, R.K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, pp.18, John Wiley & Sons, New York, 1955.
- [3] James, R.O. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, 40, 65(1972).
- [4] 高宝玉等, *环境科学*, 11(5), 37(1990).

净化含氮有机污染物的催化剂及工艺*

袁贤鑫 罗孟飞 陈 敏 马洛娅 金松寿

(杭州大学化学系, 杭州)

摘要 介绍了两种催化剂 PCN-1, PCN-2 型对含氮有机物如 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、正丁胺、环己胺、苯胺、硝基苯等深度氧化的活性及控 NO_x 能力。实验结果表明, 由 PCN-1、PCN 构成的双催化剂处理 DMF 或 DMF 与甲苯、DMF 与甲乙酮的混合蒸气, 其氧化活性和控 NO_x 能力比单一催化剂为好。在 240—300℃ 温度范围即可完全氧化, 控 NO_x 率达 98% 以上, 净化气无色无臭。本工艺可用于 PU 合成革生产线烘道排气的净化处理。

关键词 催化剂; 含氮有机物

用催化燃烧法净化有机废气, 可获得良好的效果, 国内外已有许多报道^[1-3], 但到目前为止, 该法仅在烃类及含氧有机衍生物的处理方面比较成功。有机废气中含氮有机物占有相当大的比例, 涉及到染料、制药、塑料、皮革、鱼类加工等行业。此类废气臭味严重, 有些毒性很大, 故应净化处理后再排放。

含氮有机物中氮的存在形式以—NH₂、>NH、—CN、—NO₂ 等居多。烃基(烷基或芳基)可深度氧化成 CO₂、H₂O 等无毒物质排放。但胺基的氧化则有两种可能, 即变成

N₂ 分子或深度氧化成 NO_x 分子。作为废气净化的要求, 希望有控制地氧化到 N₂ 分子, 阻止 NO_x 的生成, 以防产生二次污染。目前国内外常用的燃烧催化剂一般活性较高, 对有机氮的氧化, 基本上都转变成 NO_x。需作二次处理, 增加了投资和运转费用。笔者以天然沸石为担体, 分别以铁、铜、锰等过渡金属氧化物及钨、铂等贵金属为主要活性

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1991 年 5 月 12 日

成分研制成两种新型的燃烧催化剂,前者称 PCN-1,后者称 PCN-2。它们对含氮有机物的氧化活性高,起燃温度低,并能有效地防止 NO_x 的生成,不需二次处理就可排入大气。

一、催化剂的基本物性

型号	PCN-1	PCN-2
粒度(mm)	$\phi 3-5$	$\phi 3-5$
压碎强度(kgf/粒)	≥ 6.0	≥ 5.0
堆密度(kg/L)	1.0 ± 0.05	1.0 ± 0.05
比表面(m^2/g)	—60	—100
外观	棕黑	灰色

二、催化剂性能评价及结果

1. 评价装置(图 1)

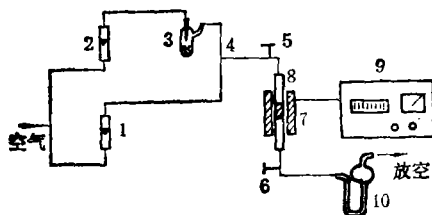


图 1 评价装置

1、2. 流量计 3. 样品汽化器 4. 三通阀 5. 进气取样口 6. 出气取样口 7. 加热炉 8. 反应管 9. 控温仪 10. NO_x 收集器

2. 分析方法

(1) 有机物的浓度用气相色谱法分析,氢焰检测反应床前后的浓度分别为 c_1 和 c_2 。

$$\text{转化率} = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \times 100\%$$

(2) NO_x 的分析采用盐酸萘乙胺比色法^[4]

3. 评价结果

(1) 对不同反应物的氧化活性 反应活性以反应物的转化率 $\geq 98\%$ 的下限反应温度(即 T_{98})表示,该温度越低表示活性越高,各种反应物在 PCN-1, PCN-2 上评价结果列于表 1。

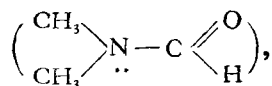
由表 1 可见, PCN-1, PCN-2 催化剂对含氮有机物、芳烃及酮的氧化活性均比较高。

表 1 各种反应物在 PCN-1, PCN-2 上氧化的 T_{98} ¹⁾

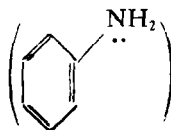
反应物	浓度 (mg/m^3)	$T_{98}(\text{°C})$	
		PCN-1	PCN-2
正丁胺	2000—3000	280	320
N,N-二甲基甲酰胺	3000—5000	260	280
硝基苯	1000—2000	360	280
苯胺	1000—2000	320	300
环己胺	1000—2000	300	300
甲乙酮	4000—6000	260	260
二甲苯	4000—6000	320	200

1) 空速 10000h^{-1}

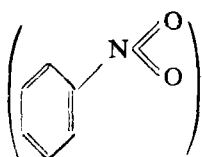
相对而言, PCN-1 型催化剂对正丁胺, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的氧化活性比 PCN-2 型更高一些, 但对二甲苯及硝基苯的氧化, PCN-2 型比 PCN-1 型活性高。对苯胺、环己胺的氧化, 两种催化剂的活性相对较低。之所以有上述结果是因为, 根据催化剂集团结构适应原理^[3], 不同种类的反应物分子, 或同种反应物分子为获得不同产物的反应对催化剂集团结构适应性有不同的要求。当反应物分子结构及反应机理与催化剂集团结构较适应时(包括电子因素与结构因素), 则有利于反应的加速或选择性的提高(本文中则为控 NO_x 率)。适应性较差时, 则不利于反应的加速或选择性的提高。表 1 中所列的各种反应物, 结构上有较大的差别, 例如正丁胺 ($\text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}_2$), N,N-二甲苯甲酰胺



由于烃基推电子作用, N 原子上的孤对电子容易给出, 有较明显的碱性。苯胺分子



中 N 原子上虽也有孤对电子, 但它与苯环形成 H^{δ} 的大 π 键, 电子向苯环转移, 碱性相对减弱。硝基苯分子



中 N 原子已失去孤对电子的特性, 虽亦存在 π^* 的大 π 键, 但由于硝基的吸电子作用, 苯环上的电子云密度相对降低。除了这些电子性质的差别外, 空间结构、体阻等都各不相同。对于上述这类有机物的完全氧化反应, 催化剂表面需要有酸碱中心、脱氢中心、供氧中心的协同作用。当然对数目、强度的要求是各不相同的。PCN-1 型是以过渡金属氧化物为主要活性成分, PCN-2 型是以贵金属为主要活性成分。它们表面上的酸碱中心、脱氢中心, 供氧中心, 数目和强度及相对比例有所不同。所以表中不同的反应物在同一种催化剂上, 或同一种反应物在不同的催化剂上表现出不同的活性, 这从集团结构适应性角度容易理解, 但深入讨论却很复杂, 需另文进行。

(2) 转化率与温度的关系 不同的反应物在同一种催化剂上, 或同一种反应物在不同的催化剂上反应的动力学特征是不同的, 了解和掌握具体反应的动力学特征对于工艺设计、装置设计、操作管理都有重要意义。正丁胺、DMF、甲乙酮、甲苯、二甲苯等在 PCN-1、PCN-2 型催化剂上氧化、转化率与温度的关系如图 2 所示。

由图 2 可见, 转化率与温度的关系曲线斜率很陡, 表明温度对转化率的影响很大, 但不同的反应物, 其曲线斜率又有所不同。这就是说在启动操作时, 须根据反应物的特性, 将催化床层预热到能使其活性充分发挥的温度。这个温度对给定的催化剂和反应物而言, 还同空速及反应物浓度有关。一般地说, 当被处理的废气浓度较大, 设定的空速又较大时, 启动时催化床层的温度需要适当提高, 以利于迅速达到正常运转。

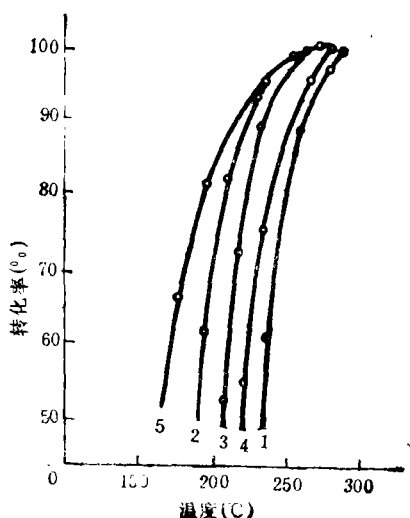


图 2 转化率与温度的关系

1. 正丁胺(PCN-1) 2. 甲苯、二甲苯(PCN-2)
3. 甲乙酮 4. DMF 5. DMF(PCN-1)

(3) 催化剂的控 NO_x 效率 正如前面所述, 用于氧化净化含氮有机物的催化剂, 控 NO_x 效率是一重要指标。PCN-1、PCN-2 型催化剂对正丁胺、DMF 氧化的控 NO_x 效率如表 2 所示。

表 2 数据表明, 正丁胺和 DMF 在 PCN-1 型、PCN-2 型催化剂上完全氧化, NO_x 的生成率很低。它与催化剂的特性及反应条件, 如温度、反应物浓度、空速等因素有关。在有机物完全氧化的温度范围, 空速一定时, 随床层温度的升高, 控 NO_x 率略有下降。在本实验条件下, PCN-1 型比 PCN-2 型有更好的控 NO_x 性能。

(4) 催化剂的热稳定性 实用催化剂的“寿命”很大程度上取决于它的热稳定性。PCN-1、PCN-2 型催化剂经不同温度处理后对正丁胺、甲苯等反应物的氧化活性列于表 3。

由表 3 可见, 催化剂分别于 500, 600, 700°C 处理 2 小时, 其活性没有明显的变化, 于 800°C 处理后, 对活性有一定影响, 在正常使用时, 催化床层温度应控制在 700°C 以下。

表 2 PCN-1、PCN-2 型催化剂的控 NO₂ 效率¹⁾

反应物	浓度 (mg/m ³)	转化率 (%)	NO _x (mg/m ³)		温度 (°C)	控 NO ₂ 率 (%)	催化剂型
			实测值	理论值			
正丁胺	5000	~100	963	3146	400	96	PCN-1
	3480	~100	541	2189	360	97	
	3440	~100	30	2164	340	99	
DMF	6388	~100	400	4025	400	90	
	3796	~100	120	2392	380	95	
	4196	~100	39	2644	360	99	
	3926	~100	7	2474	320	~100	
正丁胺	1600	~100	189	1003	380	81	PCN-2
	2200	~100	193	1386	360	86	
	2400	~100	211	1512	340	86	
	2400	~100	155	1512	320	90	
DMF	4000	~100	250	2521	380	90	
	4500	~100	159	2836	360	94	
	4400	~100	177	2773	340	94	
	4000	~100	126	2521	320	95	

1) 氧化到 NO₂ 计量, 空速 5000h⁻¹.表 3 经不同温度处理的催化剂活性¹⁾

催化剂 及反应物	热处理温度 ²⁾ (°C)	浓度 (mg/m ³)	温度 (°C)	转化率 (%)
PCN-1 正丁胺	500	1900	280	~100
	600	2270	270	98.1
	700	2860	300	98.8
	800	2100	360	96.5
PCN-2 甲苯	500	4000	260	99.0
	600	4400	260	99.0
	700	5100	280	98.6
	800	6200	350	97.0

1) 空速 10000h⁻¹; 2) 保温 2h.

(5) 空速对反应活性的影响 PCN-1, PCN-2 型催化剂作用于正丁胺、DMF、甲苯、甲乙酮时, 不同空速下的反应活性列于表 4.

由表 4 可见, 空速在 5000—15000h⁻¹ 之间, T₉₀ 仍低于 300°C, 表明催化剂对空速的适应范围较宽.

三、PCN-1、PCN-2 双催化剂床的催化活性及控 NO₂ 率

由前述可知, PCN-1 型与 PCN-2 型催

表 4 空速对反应活性的影响

催化剂	反应物	浓 度 (mg/m ³)	空速 (h ⁻¹)	温度 (°C)	转化率 (%)
PCN-1	正丁胺	2500	5000	280	~100
		2900	10000	280	98.4
		2700	15000	300	98.2
	DMF	4700	5000	260	99.1
		4500	10000	280	~100
		4000	15000	290	98.5
PCN-2	甲苯	4600	5000	190	98.8
		5200	10000	200	99.5
		5100	15000	240	99.8
	甲乙酮	4700	5000	250	99.0
		5300	10000	260	99.6
		5050	15000	300	~100

化剂的性能略有差别. 前者对正丁胺、DMF 等含氮有机物的氧化, 其活性及控 NO₂ 率均比后者高, 但对甲苯、二甲苯、甲乙酮等氧化活性却是后者更好. 工业排放的废气往往含有性质不同的多种物质, 例如 PU 合成革生产线烘道中排出的废气既含有 DMF, 也含有甲乙酮及甲苯. 轮胎帘子线生产工艺废

气亦含有机胺、甲苯、酮等蒸气。处理这些成分复杂的废气,采用多种催化剂组成的复合床效果会比单一催化剂床更好。根据PCN-1、PCN-2 型催化剂的特点,把它们组成双层串联反应装置,PCN-1 在前,PCN-2 在后,前者保证控 NO_x 率,后者保证净化率。实验结果见表 5—7。

由表 5—7 可知,DMF 及其与甲苯、甲乙

酮的混合蒸气在由 PCN-1、PCN-2 组成的复合催化反应床中的氧化、反应活性及控 NO_x 效率均比单一催化剂好,在 240—300℃ 温度范围控 NO_x 率达 98% 以上,净化气无色无臭。

本工艺已用于 PU 合成革生产线烘道排放废气的净化处理。

表 5 DMF 在双催化剂床中的反应结果

温 度 (°C)	进料浓度 (mg/m ³)	转化率 (%)	NO_x (mg/m ³)		控 NO_x 率 (%)
			实测值	理论值	
300	4400	~100	18.5	2773	99.3
280	3800	~100	14.8	2395	99.4
260	4000	~100	13.6	2521	99.5

表 6 甲苯、DMF 混合蒸气在双催化剂床中的反应结果

温度 (°C)	甲苯浓度 (mg/m ³)	DMF 浓度 (mg/m ³)	转化率 (%)	NO_x (mg/m ³)		控 NO_x 率 (%)
				实测值	理论值	
300	3500	3900	~100	40.9	2458	98.8
280	5000	3300	~100	31.4	2079	98.5
260	4000	3100	98.0	37.0	1953	98.1
240	4300	3000	95.0	13.4	1890	99.3

表 7 甲乙酮、DMF 混合蒸气在双催化剂床中的反应结果

温度 (°C)	甲乙酮 (mg/m ³)	DMF (mg/m ³)	转化率 (%)	NO_x (mg/m ³)		控 NO_x 率 (%)
				实测值	理论值	
300	900	3300	~100	9.2	2080	99.6
300	7700	2600	99.8	20.4	1638	98.8
280	4700	3300	99.2	18.7	2080	99.1
260	1500	3500	96.0	16.0	2206	99.3

四、结 论

1. PCN-1 型催化剂对正丁胺、DMF 等有机胺类的完全分解具有良好的催化活性和控 NO_x 效率。

2. PCN-2 型催化剂对甲苯、甲乙酮等有机物完全氧化活性比 PCN-1 型催化剂更高,对 DMF 的氧化,活性与 PCN-1 型相当,但控 NO_x 效率略低。

3. PCN-1、PCN-2 型催化剂串联组成双层反应器对处理有机胺、烃类及含氧有机物的混合蒸气比单一催化剂床效果更好。完全氧化的温度降低,控 NO_x 效率可达 98% 以上,基本不产生二次污染物 NO_x 。

(下转第 27 页)

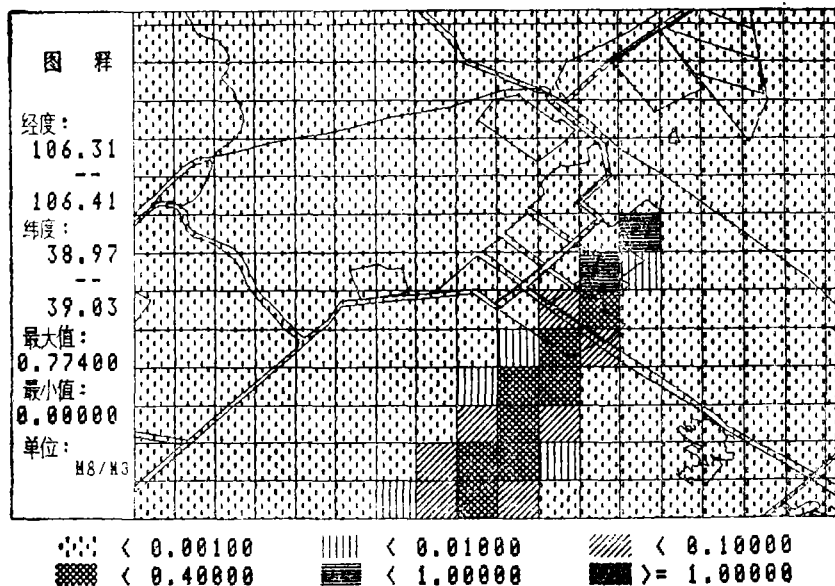


图 7 REMIS 网格填充图示例 (单点源预测一次最大 SO_2 浓度)

经度: 106.31—106.41

纬度: 38.97—39.03

最大值: 0.77400

最小值: 0.00000

单位: mg/m^3

显示各项总和;后者各扇面角度相等,只是通过扇径显示各项大小,不比较总量。

3. 填充图

填充图是对地图上的部分区域进行颜色填充以表示该区域的某种特征。在 REMIS 中,包括河流填充,直观显示河流水环境质量;网格填充,将划分好的网格及各网格的环境指标直观反映到地图上;区域填充,根据该区域的地理特点及环境质量状况进行不规则填充;等等。

在屏幕上,填充通过颜色操作来实现,而在打印机上则表现为花纹。图 7 是网格填充图生成的例子。

4. 等值线图

等值线图是反映某一指标在空间上连续

分布状况的图形。在 REMIS 中,等值线图用来显示区域内各种污染源的分布,并依据已测量点数值去推算域内其余点的状态。在设计中最主要的问题是算法问题,既要能满足一定的精度要求,又要适合微机的运算速度。实现步骤是:

- (1) 数据点网格化。
- (2) 曲面模拟与切割。
- (3) 起点搜寻。
- (4) 等值线沿伸。

参 考 文 献

[1] 化学工学協会, 惡臭・炭化水素排出防止技術(2), 第 50 頁, 技術書院, 日本, 昭和 52 年。

[1] 程声通等, 环境科学, 10(2), 57(1989).
[2] 孙家广等, 计算机图形学, 清华大学出版社, 1986 年。
[3] 中科院希望公司译, 用 C 语言开发图形软件, 1988 年。

[2] 袁贤鑫等, 化工环保, 4(6), 419(1984).
[3] James, J.S., Ind. Eng. Chem. Res. 26, 2165 (1987).
[4] 国标 GB3095-82.
[5] 金松寿等, 有机催化, 第 139 页, 上海科技出版社, 上海, 1986 年。

(上接第 62 页)

参 考 文 献

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

PSAM-A New Decolorizing Flocculant for Dyeing Wastewater. Gao Baoyu, Liu Baodong, Wang Shuren (Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(1), 1992, PP.

A new type of decolorizing flocculant, polysilicic acid containing metal ions (PSAM) was prepared. The properties and effectiveness of PSAM for wastewater treatment were studied and compared with those of PAC. Factors affecting decoloration and flocculation were examined. Experimental results show that pH value has great influence on the flocculating and decolorizing effect of PSAM. PSAM gives good effect in turbidity removal at pH 5.5—10.5. The best decolorizing effect of PSAM was observed at pH 6—8 and 13. Compared with PAC, PSAM gives not only good flocculation effect but also good result in color removal.

Key words: polysilicic acid containing metal ions, inorganic polymer decolorizing flocculant, decoloration, flocculation.

Catalysts and Process for the Elimination of Organic Nitrogen Pollutants. Yuan Xianxin, Luo Mengfei, Chen*Min, Ma Luoya, Jin Songshou (Dept. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(1), 1992, pp.

Deep oxidation of volatile organic nitrogen pollutants such as *N*-dimethylformamide (DMF) and butylamine could be achieved under the catalysis of PCN-1 and PCN-2. The activity of the two catalysts were studied. Experiment results show that the effect of a double bed composed of PCN-1 and PCN-2 is better than any single catalyst bed for purifying DMF or the mixed vapors of DMF with toluene or methylethylacetone. The vapors could be completely oxidized and basically no NO_x came out at working temperature ranging from 240 to 300°C. The purified stream was essentially odourless and colourless. This technology proved to be suitable for the purification of exhaust gas in the process of producing PU synthetic leather.

Key words: organic nitrogen compounds, purification of organic nitrogen vapour, double catalyst bed.

An Approach to Regional Comprehensive Environmental Risk Assessment in an Oilfield. Yang Xiaosong, Wang Huadong, Ning Datong (Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(1), 1992, PP.

The major interest of Environmental Risk Assessment (ERA) lies in the uncertainty of accidental occurrence in the environment. This paper aims at making trial approach on comprehensive ERA in a regional limits. The authors advanced some relevant concept, procedure and method of regional ERA. Furthermore, the Panjin Oil Field was taken as an example for regional integrated study on

ERA, and encouraging results have been acquired.

Key words: regional environment, environmental risk assessment; risk management.

A Study on the Reasons of the Low Flourine Content in Groundwater in Southeast China. Chen Jingsheng, Yin song, Zhang Chaosheng (Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(1), 1992, PP.

Total flourine content and water extractable flourine content in zonal soils developed on granite from northeast China, north China, middle China and south-east China were compared, and the adsorption capacity for flourine anion of these soils were studied. The total flourine content in soils decreases from north to south, with the lowest in lateritic soil and laterite, and the water extractable flourine content varies in the same way. Adsorption experiment results show that in the eastern part of China, adsorption capacity of soils for flourine anion increases successively from brown soil, yellow soil to red soil and laterite. Considering from the viewpoint of geochemistry, the reason for low flourine content in water resources in south-east China lies on: (1) the heavy leaching of flourine during the process of the weathering of granite into soils. (2) the high hydroxyl content of the soils in southeast China resulting in high exchange capacities for flourine anion.

Key words: flouring in soil, flourine anion, soil adsorption capacity.

Relationship between Sulfur Content in Plants and Atmospheric SO_2 Concentration in Nanjing City and Its Application in Assessment of Air Pollution. Jiang Jinrong, Xu Yigang (Nanjing Institute of Environmental Science, NEPA), Shi Lei, Xu Jianhua (Nanjing Municipal Environmental Monitoring Station), Ye Jiahe, Tang Houdai (Environmental Monitoring Station of Nanjing Chemical Industry Company): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(1), 1992, PP.

Plane tree (*Platanus orientalis*) and glossy privet were chosen to monitor SO_2 pollution in 29 sites selected from 14 locations in general air polluted areas and 15 locations in heavy industrial polluted areas in Nanjing city. The leaves of the plants and air samples in the sites were collected and analyzed for sulfur. Analytical results show that sulfur contents in the leaves of plants were closely related to SO_2 concentrations in the air. It is concluded that under general air pollution, linear regression function can be used to properly estimate SO_2 concentrations in the air and to assess air pollution level. However under conditions of serious or very serious air pollution, exponential regression function can be used in the proper estimation of SO_2 concentrations in the air and assessment of air pollution level.