

参 考 文 献

- 1 四川省化学所分析室. 分析化学, 1977, 5: 355
- 2 黄明敏等. 催化学报, 1982, 3(4): 277

- 3 Yuang Fang et al. *J. Cat.*, 1975, 39(1): 104
- 4 Muller, O et al. *AdN Chem. Ser.* 1971, 98: 289
- 5 Williams, FL et al. *J. Cat.*, 1975 40(1): 108

RS-1 型含硫有机废气燃烧催化剂*

蒋晓原 于庆瑞 金松寿

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

摘要 考察了 RS-1 型催化剂对乙硫醇、丁硫醇、二硫化碳、硫酸二甲酯、乙醇、二甲苯等有机物的氧化活性。实验结果表明, 这种催化剂对乙硫醇等含硫有机物均有较高的氧化活性, 且有机硫的氧化产物 SO_x 不与催化剂发生化学反应。经分析检测, 氧化产物 SO_x 放出率接近 100%。在反应温度 380°C , 空速 10000h^{-1} , 乙硫醇和丁硫醇浓度分别为 $4000-8000\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $6000-8000\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 净化率 $\geq 99\%$ 。该催化剂适用于净化制药厂、农药厂等生产排放的含硫废气。

关键词 催化剂, 含硫有机废气, 净化率。

利用催化焚烧技术治理有机硫废气起步较晚, 初期均采用复合氧化物催化剂, 后改用铂钯等贵金属催化剂, 但一般活性组分的含量较高(铂含量 0.3—3%), 有的还需在废气中不断补充价格较贵的臭氧 (O_3)^[1], 以更新催化剂表面。RS-1 型催化剂采用 V_2O_5 为主要活性组分, 过渡金属氧化物及微量的贵金属 Pt 相辅佐, 改性的天然丝光沸石为载体, 经合理的制备工艺研制而成。该催化剂有明显的抗硫中毒能力, 对硫醇、二硫化碳、硫酸二甲酯能完全氧化。以 CS_2 为反应物, 经实验室 1000h 以上“寿命”考察, 活性没有下降趋势。去年该催化剂已在杭州民生药厂投入工业应用。

一、实 验

1. 催化剂制备

天然沸石经离子交换改性处理后作为载体, 根据沸石结构的特点, 采用交换与浸渍相结合的方法, 将一定量的 V_2O_5 、 NiO 、 K_2O 及微量的 $[Pt(NH_3)_4]^{+1}$, 负载于载体上, 选择适当的活化条件活化, 即成 RS-1 型燃烧催化剂, 其部分物性数据参见表 1。

2. 催化剂活性评价

表 1 催化剂的基本特性

外形尺寸	无定形颗粒 (3—5mm)
颜 色	灰黄色
堆 密 度	$0.85\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$
比 表 面	$\geq 100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
压碎强度	$10\text{kgf} \cdot \text{粒}^{-1}$ (平均)

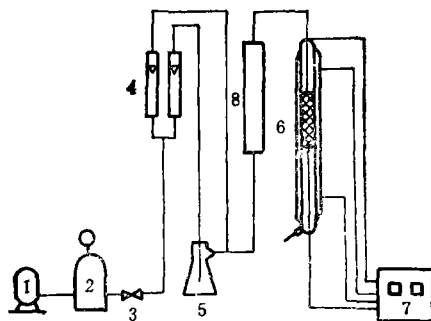


图 1 活性评价装置

1. 空压机
2. 贮气槽
3. 稳压阀
4. 流量计
5. 进料器
6. 反应床
7. 控温仪
8. 预热空气管

在实验室内, 以转化率 $\geq 99\%$ 以上的下限反应温度作为评价燃烧催化剂的活性指标。由

* 浙江省科委基金资助项目

收稿日期: 1991 年 6 月 15 日

空气流携带反应物饱和蒸气进入反应管, 浓度定为 $4000\text{--}8000\text{mg}/\text{m}^3$, 空速 10000h^{-1} , 催化剂装量 40ml 。活性评价装置见图 1。

3. 样品分析

(1) 硫醇类分析 采用 SP2305 型气相色谱仪火焰光度检测器, 柱长: $\phi 5\text{mm} \times 2\text{m}$, 5% OV-101 Chromosorb GHP (80 ~ 100 目), 柱温: 80°C , 汽化温度: 120°C , 检测器温度 180°C , 高纯氮: $30\text{ml}/\text{min}$, 空气: $50\text{ml}/\text{min}$, 氢气: $75\text{ml}/\text{min}$, 氧气: $10\text{ml}/\text{min}$ 。

(2) 烃类及烃类衍生物分析 采用 SQ-204 型气相色谱仪, 配以氢火焰光度检测器, 固定相为 Chromosorb 101, 60 ~ 80 目。柱长: $\phi 3\text{mm} \times 0.5\text{m}$, 柱温: $150\text{--}190^\circ\text{C}$, 氮气: 98kPa , 氢气: 39.2kPa , 氧气: 58.8kPa 。

二、结果与讨论

1. 对各类有机物氧化活性的考察

评价燃烧催化剂活性, 以废气转化率 $\geq 99\%$ 的下限反应温度作为活性指标。我们选用了较有代表性的乙硫醇、丁硫醇、辛硫醇、二硫化碳、乙醇、硫酸二甲酯、甲苯、二甲苯对 RS-1 型催化剂活性进行了考察。从表 2 可以看出, RS-1 型催化剂对乙、丁硫醇, 在 10000h^{-1} 空速下, 一般在 380°C 就能完全氧化, 而对易氧化的芳烃, 只要 200°C 左右就能完全氧化 (见表 2)。

表 2 RS-1 型催化剂对各类有机物的氧化活性

反应物	空速 (h^{-1})	浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	转化率 (%)
乙硫醇	10000	5000	360	99.5
丁硫醇	10000	6000	380	99.2
辛硫醇	10000	6000	400	90.5
二硫化碳	10000	400	340	99.5
硫酸二甲酯		1		
+乙醇(1:1)	10000	6000	400	99.7
硝基甲烷				
+乙醇(1:1)	10000	6000	400	99.4
甲苯	10000	5000	220	99.3
二甲苯	10000	5000	200	99.5

2. 温度对各种有机物转化率的影响

各种有机物废气在催化剂表面上从开始起

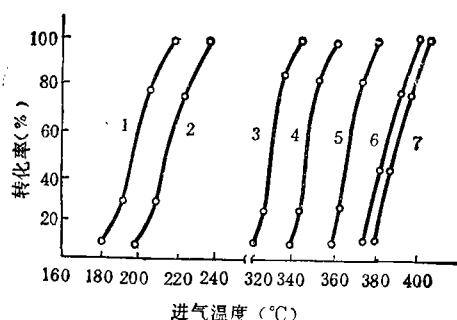


图 2 温度对反应物转化率的影响

1. 二甲苯; 2. 甲苯; 3. 二硫化碳; 4. 乙硫醇;
5. 丁硫醇; 6. 硫酸二甲酯+乙醇(1:1); 7. 硝基甲烷+乙醇(1:1)

燃到完全氧化的转化率变化过程是不相同的, 在浓度基本相同的条件下, 反应物转化率对温度的依赖关系见图 2。从图 2 可以看出, 图中 1、2 两条曲线比较坦, 说明在实际工业应用中进气温度可控制在低于完全氧化的下限反应温度。其它五条曲线比较陡, 工业应用时要求催化剂进气温度须基本接近完全氧化的下限反应温度, 这一点我们在工厂的开车试验中已证实。

3. 催化剂的负荷能力

为了考察催化剂在不同浓度的活性情况, 我们做了一系列实验。以丁硫醇反应为例, 在浓度 $4000\text{--}11000\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内变化, 反应温度 380°C , 转化率均 $> 99\%$, 实验结果表明催化剂负荷高, 对浓度波动的适应性强, 适应工业生产高浓度的冲击 (见表 3)。

表 3 浓度对反应活性的影响

反应物	空速 (h^{-1})	浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度 ($^\circ\text{C}$)	转化率 (%)
丁硫醇	10000	4000—5000	380	99.0
		6000—8000	380	99.5
		8000—11000	380	99.1

RS-1 型催化剂与一般有机废气燃烧催化剂不同, 它能把有机硫化物完全氧化成 SO_2 , 而不与 SO_2 发生化学反应, 也就是说生成的 SO_2 能迅速脱离催化剂表面, SO_2 放出率接近 100% 。 SO_2 放出率是含硫催化剂的主要指标, 如果放出率达不到 100% , 一部分的 SO_2 就会与催化剂和载体上的金属氧化物发生反应, 生

成硫酸盐。硫酸盐在催化剂表面的积累,使活性随运转时间的递增而慢慢下降,而影响使用“寿命”。为此我们在催化剂制备过程中对载体进行了特殊处理。为了考察 RS-1 型与其它燃烧催化剂 SO_2 放出率,我们以 CS_2 为反应物,比

较了 RS-1 型与 NZP 系列催化剂^[2,3]对 CS_2 的转化率及 SO_2 的放出率。结果表明,在反应温度与浓度相同的条件下,RS-1 型催化剂对 SO_2 放出率接近 100%,而 NZP 系列催化剂只有百分之十几,结果见表 4。

表 4 RS-1 型催化剂与 NZP 系列催化剂性能比较(反应物为 CS_2)

催化剂	反应物 条件及 结果	二 硫 化 碳			
		浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度($^{\circ}\text{C}$)	转化率(%)	SO_2 放出率
RS-1		300	310	100	接近 100
NZP-1		300	310	100	18
NZP-3		300	310	100	13

4. 催化剂热稳定性和“寿命”考察

作为氧化催化剂,由于反应过程放热,催化剂表面温度较高,并且在实际工业应用中往往由于浓度冲击造成催化剂过热,而影响催化剂的使用“寿命”。因此作为燃烧催化剂不仅要有较高的氧化活性,而且要有较好的耐热冲击性能。为此,我们考察了 RS-1 型催化剂经 700°C 、 800°C 、 900°C 高温灼烧 5h 的氧化活性(见表 5)。

表 5 催化剂热稳定性试验结果
(反应物为丁硫醇)

热处理条件	浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	温度($^{\circ}\text{C}$)	转化率(%)
正常活化	6000	380	99.5
700°C 5h	6000	380	99.2
800°C 5h	5000	390	99.0
900°C 5h	5000	420	99.2

从表 5 结果可见,RS-1 型催化剂经 800°C 高温灼烧 5h 后,完全燃烧的下限反应温度提高了 10°C ,而经 900°C 灼烧 5h 后,提高了 40°C ,由此说明催化剂有良好的耐热冲击性能。为了进一步说明,我们对催化剂和载体进行了热分析,发现图 3 DTA 曲线 1、2 与 3 大体相同,

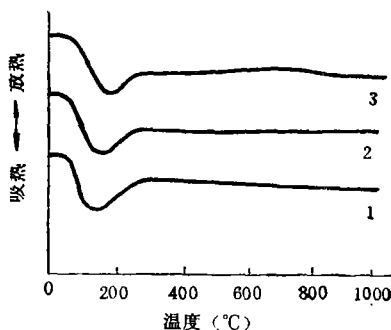


图 3 DTA 图谱

1. 经 1000h 运转催化剂 2. 新鲜催化剂 3. 载体仪器:
LCT-2 型高温热天平 升温速度: $10^{\circ}\text{K}/\text{min}$,
 $\text{DTA} \pm 50 \mu\text{V}$

三条 DTA 曲线在 120°C 左右均有一吸热峰,这显然是脱表面吸附水引起的。这之后的曲线上没有出现突变峰,说明催化剂上的活性组份高度分散。在 200°C — 1000°C 范围,也没出现突变点,曲线较平坦,表明这一温区催化剂没有发生相变(见图 3)。

同时我们还在实验室考察了 RS-1 型催化剂对 CS_2 转化率随时间的变化,经实验室 1000 h 以上运转,活性未见有下降趋势。

三、结 论

1. RS-1 型催化剂不仅能处理难氧化的
(下转第 88 页)。

表 5 浏河和浪港站的鱼类生物综合评价

测点	种类数	尾数	优势种	占总种数(%)	污染度	划 带	指示种类
浏河	24	504	鲫、鳊条、 鳊、鳊、鳊	91.1	尚清洁	β -中污	鲫-鳊条
浪港	18	259	鲫、鳊虎 鳊、鳊、鳊	65.3	尚清洁	β -中污	鲫-长蛇鮈

外,在枯水期,浪港底栖生物的种群密度和生物量均大于浏河,而丰水期则反之。说明丰水期浏河站、枯水期浪港站水质差。

从鱼类组成上,二个站位以鲤科鱼类淡水种为主,占总的种类数 45.5%, 占总尾数 68.0%。广盐性河口种类有鲈、鳊、鳊虎、长蛇鮈、暗色东方鲀、鳊等,因此可认为调查期内的水域应属淡水性。它们以底下层鱼类为主的生态群落型,除与采样点河道口滩涂底质肥沃、偏粘性、有机质和食物丰富有关外,底层鱼对水环境质量是很敏感的,如花鲢、铜鱼等要求较好的水质,另一方面还有许多耐污性高的种类,如鳊、鳊、泥鳅、鲫等。清水种和耐污性种类的数量上相比之下,耐污性种占了主要地位。随长江迳流和潮流而移动,对于水的混浊和毒物具嫌忌而迁移性大的中上层鱼类的存在一方面说明该水域环境能维持它们的生存,如清水种草鱼、鳊条、刀鲚等种类,另一方面它们的种类和数量也比底下层鱼少,有相当一部份为耐污性的,如鳊虎、麦穗鱼、圆尾斗鱼等。这里我们选用 Liebmann(1951)记载的以及日本淀川下游^[6]和我国浑河(抚顺段)水污染同鱼的关系等文献,与我们的调查相对应进行分析和评价。从浏河和浪港二个站位调查的鱼类群落来看,个体数较多的属 β 中污性种,在浏河有鳊条鱼;在浪港站有长蛇鮈,其它为 α 中污染性种类。除优势种外,还有刀鲚、大银鱼、鲢、银鳊、安氏白虾、日本沼虾等 β 中污性和寡污性种,种类颇多。从总的来说,可认为该水域系属中污性带,尚清洁水域,见表 5。

通过对浏河、浪港站滩涂的主要底栖生物刚毛藻、水绵、河蚬和无齿相守蟹体内总汞、铜、镉、锌、铅、六六六和滴滴涕残留量的测定,表明两地的生物体内各项含有一定的有害物质的残留量,但均未超标,有的已有相当的积累,对生物有害物质负荷比的计算结果表明:

浏河、浪港两地的污染物质主要是重金属,且不同生物对同种有害物的富集能力明显不同。

分析浏河、浪港两地生物体的综合污染指数表明: $Q_{\text{浏河}} > Q_{\text{浪港}}$,说明浏河的污染高于浪港。这主要是由于浏河的工业较浪港发达。

残毒评价与评价标准直接相关,目前我国食品工业法中除汞、六六六、滴滴涕三项评价标准外,尚未有统一评价标准,故污染程度只是相对而言。制定统一完善的评价标准尚需进一步研究。另外,评价项目的选择也直接影响着评价结果。

据两地渔民反映,该水域的水产品食用时常带火油味,为此,我们对两地的生物样品均做了挥发性酚含量的测试,其结果为: 浏河的样品含量为 0.003—0.071mg/kg; 浪港样品含量为 0.039—0.170mg/kg,均低于参考食用标准 0.25mg/kg*。另据有关资料报导^[4]酚浓度为 0.1—0.2mg/l 对鱼肉有酚味,因此虽不能肯定该种异味完全由酚污染引起,但也不能忽视它的影响。

参 考 文 献

- 1 赵利华. 环境科学, 1991, 12(5): 74
- 2 纪桑等. 暨南理医学报, 1982, 2: 15
- 3 湖北省水生生物研究所鱼类研究室. 长江鱼类, 北京, 科学出版社, 1975: 33
- 4 朱根逸. 环境质量标准总论, 北京, 中国标准出版社, 1988: 404
- 5 纪桑等. 生态学报, 1987, 2: 7
- 6 日本生态学会环境问题专门委员会. 环境和指示生物(水域分册), 北京, 1987, 1
- 7 弗斯特纳 U. 水环境的重金属污染, 北京, 海洋出版社, 1988: 235

* 农牧渔业部渔业环境监测中心长江下游监测站, 我国淡水渔业环境污染现状 & 评价。

(上接第 46 页)

乙、丁硫醇废气,且对易氧化的烃类也有较高的氧化活性。

2. RS-1 型催化剂浓度适应范围宽, 耐热性能好。

3. 该催化剂在杭州民生药厂投入工业应用, 首次在国内采用催化燃烧法处理含硫有机

废气。对治理和净化制药厂、农药厂、化纤厂排放的工业含硫废气提供了一种新方法。

参 考 文 献

- 1 日本特许公开 81,126,432, C.A. 96: 128926f
- 2 郑小鹏等. 化工环保, 1982, 2(5): 7
- 3 袁贤鑫等. 石油化工, 1985, 14(1): 6

Key Words: Anaerobic Fluidized Bed Reactor(AFBR), Steady theoretical model, Model of parameter estimation.

Characterization of Distribution of Carbon in Haihe River Valley. Liu Quanyou, Sun Jianzhong, Wang Zijian (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.26—32

This paper approaches the distribution of carbon content in different types of soil in Haihe River valley and the horizontal and vertical changes of various forms of carbon in the soils, studies the ways of natural enrichment, increasing or decreasing, the environment for self-cycling and characteristics of carbon in soil under given conditions and therefore lays a foundation for the study of inventory and flux cycling system of carbon in this region.

Key Words: carbon distribution in soil, carbon cycling.

Characteristics of Temperature Profile in the Polluted Urban Atmosphere of Lanzhou. Wang Haixiao, Gao Huiwang, Chen Changhe (Atmospheric Science Department of Lanzhou University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.33—35

Based on the comparison of temperature profiles of Polluted urban atmosphere in Lanzhou with those of rural atmosphere in Gaolan, the urban island effect and the influence of air pollutants on lower atmospheric layer at different altitudes were analysed. An analysis of regression was carried out with the data of temperature increment in middle lower atmosphere and lower atmospheric turbidity during daytime. A linear correlation was observed.

Key Words: urbanisland effect, atmospheric temperature profile

Study on Biodegradability of Benzene Chlorides. Zhao Jianfu (School of Environmental Engineering, Tongji University, Shan hai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.36—38

Biodegradability of six benzene chloride compounds (chlorobenzene, 1, 2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, hexachlorobenzene) in the priority pollutants were studied with continuous, completely mixed flow activated sludge reactors. Results showed that, except hexachlorobenzene, all the other five benzene chlorides could be biodegraded by domesticated microorganisms. Biodegradation rates of the compounds decreases with the increase of chlorine substituents in the benzene ring, and hexachlorobenzene could not be degraded by the microorganisms in the test during a period of 28 days.

Key Words: priority pollutants, Benzene Chlorides, biodegradability, activated sludge process.

Changes of Content of Protein, Nucleic Acid, Free Amino Acid and Peroxide Isoenzyme in Woody Plant Leaves in Petrochemical Air Pollution Area of Daging, Heilongjiang Province. He Shimin, He

Yanling (Department of Biology, Qiqihar Teachers College): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.38—40
Obvious changes were observed in the content of protein, nucleic acid, free amino acid and peroxide isoenzyme in woody plant leaves in petrochemical air pollution area compared to the trees in unpolluted areas. The trees with small change in content of above chemicals possess strong pollution-resistant ability. Among the compounds mentined above, Protein and nucleic acid content decreased and free amino acid and peroxide isoenzyme content increased in the polluted tree leaves. The order of pollution-resistant ability of the trees observed is as follows; *Picea koraiensis*, *Salix matsudana*, *Populus berolinensis*, *Ulmus pumila*, *Syringa obvata* and *Acer negundo*.

Key Words: air pollution, petrochemical plant pollution, pollution indicator, protein, nucleic acid, free amino acid, peroxide isoenzyme.

Studies on Mixed Oxide Catalysts for Automobile Exhaust Control Yang Hanpei, Qiu Fali (Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.41—44

Non-noble metal containing mixed oxide catalysts used for automobile exhaust control were investigated. Results indicated that, among the mixed oxide catalysts under study, ASC(mixed oxides of rare earth, Pb, Mn, Cu, Cr, and additives) has the highest activity and a prolonged resistance to thermal shocks, carbon deposit, and poisoning of sulphur, lead and phosphorous compounds, and therefore possesses certain prospect of application under vehicle operation conditions.

Key Words: automobile exhaust control, mixed oxide catalysts, catalyst of non-noble metal.

RS-1 Type Catalyst for the Combustion of Sulphur-Containing Organic Waste Gases Jiang Xiaoyuan, Yu Qingrui, Jin Songshou (Hangzhou University, Department of Chemistry): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp.44—46

In this paper, The oxidation activity of RS-1 type catalyst for ethyl mercaptan, n-butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate, ethyl alcohol, and xylene etc. was discussed. Experimental results showed that the catalytic activity was excellent for those sulphur-containing organic waste gases. Oxidation product SO_x from organic sulphur did not react with the catalyst. Analytical results showed that the emission efficiency SO_x was nearly 100%. At reaction temperature of 380°C, space velocity of 10000h⁻¹, and concentrations of ethyl mercaptan and n-butyl mercaptan equal to 4000—8000 mg/m³ and 6000—8000 mg/m³, respectively, purification efficiency reached as high as 99%. This catalyst is mainly applied to purify industrial exhaust sulphur-containing waste gases from pharmaceutical and agricultural chemical factories.

Key Words: sulphur-containing organic waste gases, combustion catalyst, ethyl mercaptan, butyl mercaptan, carbon disulfide, dimethyl sulfate.

Kinetics of Reaction in the Process of Simulta-