



环境工程新技术丛书

HUANJING GONGCHENG XINJISHU CONGSHU

环境保护中的 催化治理技术

郑小明 周仁贤 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

环境工程新技术丛书

环境保护中的催化治理技术

郑小明 周仁贤 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境保护中的催化治理技术/郑小明, 周仁贤编著
北京: 化学工业出版社, 2003.1
(环境工程新技术丛书)
ISBN 7-5025-4346-5

I. 环… II. ①郑…②周… III. 催化-应用-环境污
染-污染防治 IV. X505

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 106566 号

环境工程新技术丛书
环境保护中的催化治理技术
郑小明 周仁贤 编著
责任编辑: 陈 丽
文字编辑: 刘莉珺
责任校对: 郑 捷
封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市管庄永胜印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 291 千字
2003 年 2 月第 1 版 2003 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4346-5/X·245
定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

随着我国社会经济的高速发展，城乡面貌发生了深刻的变化。人们对改善环境污染状况、提高生活质量、建设生态城市的要求和呼声与日俱增。我国的环境污染经过长期治理，虽然部分地区已经有所改善，但总体上还是比较严重的。在有些地区要寻找一个合格的饮用水源也不容易。工业“三废”的治理依然存在很多技术、工艺及经济可行性方面的难点。针对这种状况，近几年来，国家和地方政府加大了环境项目的投资力度，同时允许社会力量参与投资和建设，用市场经济的方式运作，形成了多元投资的格局。投资的多元化，排污收费的市场化，大大推动了环境项目的建设。缺少投资、缺少运行费用的状况得到了很大的改善。

环境问题很复杂，涉及众多学科，需要很多技术。它的科学研究和开发已远远超出了传统的学科范畴和科研单位范围。多学科交叉，多单位合作已经成为环境工程学科发展的重要方向。社会对环境的需求为环保事业的发展提供了动力，使环境工程成为目前发展最快的学科之一，近几年来取得了不少新的成果。化学工业出版社为了大力宣传环保知识，推动环保的科技进步，及时组织了一套环境工程新技术丛书。这套书能在一定程度上反映国内外环境技术的进展状况，供有关人员参考。应该说化工出版社是一个很有活力的出版社，及时出版了不少有参考价值的新书，深受读者的欢迎，是一座沟通作者与读者的很好的桥梁。在科学技术日新月异，人类进入数字化、信息化的时代，我们希望这座桥梁更为宽广通畅，共同为推动我国环保技术的发展作出贡献。

顾国维

2002年3月

前 言

随着人类社会的不断进步和发展、工业化进程的不断推进，资源的枯竭与环境的污染已严重制约世界经济的进一步发展，甚至威胁人类的生存与发展。因此，保护环境不仅是我国现代化事业的一项基本国策，也是新世纪人类社会共同面临的重要课题。

在过去的几十年中，各国政府和企业曾投入了大量资金和人力，对环境污染的治理方法和技术开展了大量且卓有成效的研究，发展了大气污染治理技术、水处理技术、固体废弃物处理技术等环境保护手段，对环境生态的保护作出了重要贡献。为了提高环境污染治理的效率，越来越多地涉及各种催化反应和技术。例如，有害气体如 NO_x 、 SO_x 、VOCs 的消除、汽车尾气的处理等等，这些都为催化技术的应用开辟了新的领域。事实上，目前催化技术的使用已成为环境保护技术的重要方面。

浙江大学郑小明、周仁贤教授等数十年从事环境保护领域催化剂的科学研究、技术开发以及生产实践，积累了大量信息、数据及实践经验，在此基础上完成了《环境保护中的催化治理技术》一书的编著。本书内容丰富，覆盖了环境保护中应用的主要催化治理过程的原理和技术；该书密切结合实际，既介绍了有关催化剂及其作用原理，也对工业排放的温室气体、 NO_x 、 SO_x 及 VOCs，汽车尾气，有机废水，固体废弃物等的催化治理流程和技术均作了全面、系统的介绍。本书对环境保护工作者是一本很有价值的参考书，也可作为环境专业学生的教材。

本书第一章由周仁贤、郑小明编写，第二章由郑小明、周仁贤编写，第三章由郑小明、周仁贤编写，第四章由周仁贤编写，第五章由蒋晓原、周仁贤编写，第六章由费金华编写，第七章由周仁

贤、郑小明编写，第八章由郑小明、周仁贤编写，第九章由陈平编写。

中国工程院院士

王文兴

2002 年 11 月于北京

目 录

第一章 绪论	1
一、酸雨和氧化剂	1
二、温室效应	4
三、臭氧问题	6
四、水体污染	8
参考文献	10
第二章 工业有机废气的催化治理技术	11
第一节 概述	11
一、工业有机废气污染的现状	11
二、有机废气的治理方法	14
第二节 工业废气催化治理基本概念和原理	15
一、催化剂与催化作用	15
二、有关催化反应常用术语	16
三、吸附与催化燃烧	18
四、反应物分子结构与反应活性	22
第三节 工业有机废气燃烧催化剂	24
一、优良的燃烧催化剂载体——天然丝光沸石	24
二、Pt、Pd 催化剂表面金属活性中心的模型	27
三、NZP 系列催化剂的物理性质	30
四、NZP 系列催化剂的氧化活性温度	30
第四节 工业有机废气催化治理的应用技术	37
一、催化燃烧治理工业有机废气的工艺流程	37
二、燃烧催化剂的失活原因与防止措施	42
(一) 催化剂失活原因	42
(二) 防止措施	44
三、催化燃烧与吸附浓缩技术的结合——吸附浓缩-催化 燃烧工艺	47

四、催化燃烧治理技术的应用实例	49
参考文献	51
第三章 SO_x 和 NO_x 的消除与催化技术	52
第一节 SO_2 的消除与催化技术	52
一、 SO_2 的污染现状和危害	52
二、二氧化硫的催化消除方法	55
(一) 催化还原法	58
(二) 催化氧化法 (WSA 法)	76
第二节 氮氧化物的危害和催化治理技术	80
一、大气中氮氧化物的来源、性质及其危害	80
二、氮氧化物污染的催化控制方法	84
(一) NO_x 的催化分解	85
(二) 催化还原法	95
(三) 催化氧化法 (SCO 法)	118
参考文献	120
第四章 汽车排气的净化与催化技术	124
第一节 概述	124
一、汽车排放污染物及其危害性	124
二、机动车尾气排放现状	126
三、控制机动车排放标准和技术政策	135
第二节 机动车排气催化控制技术	142
一、汽车排气催化剂技术的回顾	142
二、机动车排气净化催化剂的制备和组成	147
三、机动车稀燃排气净化催化剂	166
四、柴油机排气净化的氧化催化剂	168
第三节 车用催化转化器的应用技术	170
一、催化转化器概述	170
二、催化转化器的性能评价试验	174
三、催化转化器的正确使用	176
四、机动车排气污染控制技术的动向	177
参考文献	178
第五章 室内空气净化与催化技术	180
第一节 概况	180

一、室内空气质量的影响因素	180
二、室内空气污染现状	186
三、改善室内空气质量的措施	189
第二节 室内空气污染物的催化净化技术	190
一、空气中有机污染物和 NO_x 的光催化去除	190
二、室内空气的自催化净化技术	194
参考文献	197
第六章 温室气体 CH_4 和 CO_2 的催化转化技术	199
第一节 概述	199
一、温室效应和温室气体	199
二、温室气体的来源及对环境的影响	200
第二节 温室气体 CH_4 的催化转化技术	201
一、 CH_4 催化转化的途径	201
二、甲烷部分氧化制合成气	202
三、甲烷氧化偶联制乙烯和汽油的催化技术	206
四、甲烷无氧芳构化的催化技术	211
第三节 二氧化碳加氢转化的催化技术	212
一、二氧化碳催化加氢转化途径	212
二、 CO_2 加氢直接合成 C_2 烃	213
三、 CO_2 加氢合成甲醇	214
四、二氧化碳加氢合成二甲醚	217
五、二氧化碳加氢合成甲酸(酯)	219
第四节 二氧化碳和甲烷的耦合催化转化技术	221
一、甲烷的二氧化碳重整制合成气	221
二、甲烷部分氧化与甲烷二氧化碳重整耦合制合成气	225
三、发展趋势	228
参考文献	228
第七章 脉冲电晕等离子体催化治理有害气体技术	231
第一节 概述	231
一、脉冲电晕等离子体催化治理有害气体技术及相关概念	231
二、低温等离子体的产生与分类	232
三、低温等离子体催化	239
四、低温等离子体的能量传递和反应过程	240

第二节 脉冲电晕等离子体催化治理有害气体的应用技术	246
一、脉冲电晕等离子体化学法脱硫脱硝技术	246
二、脉冲电晕法治理有机废气技术	254
三、脉冲电晕法治理汞蒸气技术	256
参考文献	258
第八章 水中有机污染物的催化治理技术	260
第一节 概述	260
一、水体污染	260
二、水中有机污染物的种类及危害	260
三、水中有机污染物的处理技术	261
第二节 光催化臭氧化 (O_3/UV) 技术	262
一、光催化臭氧化反应机理	262
二、光催化臭氧化技术的应用	263
第三节 多相光催化氧化技术	264
一、光催化氧化法去除水中有机污染物的机理	264
二、光催化氧化法在有机废水处理中的应用	267
三、影响光催化反应速率的因素	271
四、光催化降解反应器	277
五、前景展望	280
第四节 有机废水污染的超临界催化氧化净化技术	281
一、国内外研究现状	281
二、有机物超临界水氧化技术的影响因素	288
三、有机物在超临界水中氧化的反应动力学研究	291
第五节 湿式催化氧化技术	298
一、均相湿式催化氧化技术	299
二、非均相湿化催化氧化技术	301
三、湿式催化氧化的主要影响因素	305
四、湿化催化氧化技术的应用	306
参考文献	308
第九章 固体废弃物的催化处理技术	312
第一节 固体废弃物污染概述	312
一、固体废弃物的排放及污染现状	312
二、固体废弃物的资源化与综合利用	314

第二节 塑料废弃物的回收与催化技术	314
一、废塑料的来源	314
二、塑料废弃物回收利用概况	315
三、废塑料回收利用过程的催化技术	316
第三节 废旧橡胶处理与催化技术	328
一、废旧橡胶的来源	328
二、废旧橡胶回收利用概况	328
三、废旧橡胶处理的催化技术	329
四、固体废弃物的催化处理技术展望	333
参考文献	334

第一章 绪 论

早在产业革命期间，人们就已经注意到人类的生产实践会给地球环境带来污染和破坏。进入 20 世纪 70 年代，由于世界人口的迅速增长和人民生活水平的不断提高，人类生产实践的规模空前扩大，而对地球环境的污染和破坏也发展到了足以威胁人类本身生存的程度。20 多年来，全球的环境科学工作者，对各种污染物的产生，在地球环境介质（大气、水和土壤）中的存在状态、分布、转化和归宿以及生态效应等已经做了大量工作，而且在全球范围内得到了一些共识。

(1) 排入大气、江河湖海中的各种污染物，必然会随着气流、水流送到辽阔的地域，自然环境的污染是没有疆界的、全球性的。

(2) 排放入大气的二氧化硫、氮的氧化物不仅污染空气，还能导致酸雨的形成，引起森林枯萎、鱼类死亡、作物减产、土地沙漠化等等。自然环境中的某一环节的破坏，都会导致与之相关的环节，甚至整个生存系统的崩溃。

(3) 污染物质在环境介质中存在的时间不仅因其化学本质而不同，而且深受存在条件的影响，如光解速度、对流和扩散等等。全球规模的大气污染，由于污染物质存在的寿命可达数十年至数百年，因此，这些污染物质对地球环境的影响有的从排放之日起可持续百年以上。

在以上共识的基础上，大家认为：酸雨问题，温室效应问题和同温层以及对流层中的臭氧问题，与水体有关的水质污染问题，是目前最令人担忧的全球环境问题，必须全力解决，而催化技术在此解决过程中将扮演重要的角色。

一、酸雨和氧化剂

产生酸雨的污染物主要是硫氧化物 (SO_x)、氮氧化物

(NO_x), 还有一些有机酸。人类活动排入大气中的 SO_x 和 NO_x , 一部分通过干沉降直接回到地面, 剩余部分在大气中经过各种途径转化为硫酸和硝酸。按反应体系, SO_x 和 NO_x 的氧化可分为均相氧化、非均相氧化; 按反应机理则可分为光化学氧化、自由基氧化、催化氧化和强氧化剂氧化。这些大气污染物在空中存在时还可进行反应生成各种新的污染物, 其中有挥发性有机物 (VOCs) 和 NO_x 在紫外光作用下生成的臭氧、过氧乙酰硝酸酯 (PAN, peroxyacetyl nitrate)、过氧化氢等强氧化性气体 (氧化剂), 它们与 SO_x 、 NO_x 最后形成部分粒子化的硫酸盐、硝酸盐气溶胶等, 即所谓的烟雾, 此后其中一部分向地表下降形成云粒、雨滴和雾水等等, 再进一步结合到一起就成了酸雨、酸雾下降到大地表面。图 1-1 概括了大气中 SO_2 和 NO_x 转化成硫酸盐和硝酸盐的主要途径。

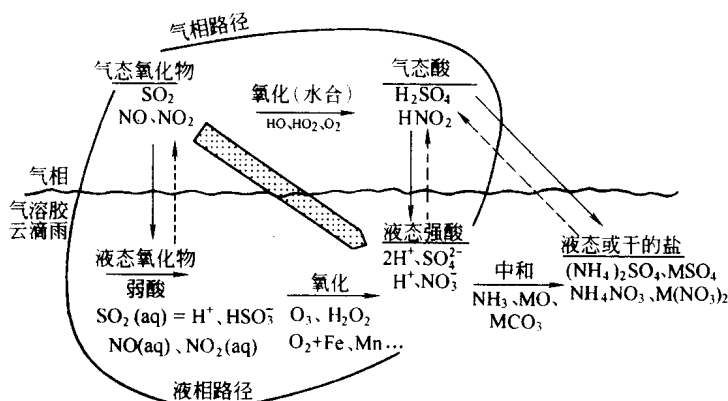


图 1-1 大气中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 生成的主要途径

洁净的水为大气中 CO_2 饱和时其 pH 值约为 5.6, 而自然界的 SO_2 和 NO_x 也可使雨的 pH 值达到 5 以下, 因此, 所谓酸雨是指 $\text{pH} < 5.6$ 的雨水。20 世纪以来, 全世界酸雨污染范围日益扩大。几乎整个欧洲地区都在降酸雨, 在美国东部和加拿大南部酸雨也成为棘手的问题。在北美地区, 降水 pH 值只有 3~4 的酸雨已司空见惯。美国有 15 个州降雨的 pH 平均值在 4.8 以下。西弗吉尼

亚甚至下降到过 1.5，这是最严重的记录。在加拿大，酸雨的危害面积已达 120~150 万平方千米。酸雨也席卷了亚洲大陆。1971 年日本就有酸雨的报道，该年 9 月，东京的一场小雨，有许多行人感到眼睛刺痛。1983 年日本环境厅组织酸雨委员会进行降水化学组成的监测和湖泊水质调查。几年的调查结果初步表明，pH 值的年平均值处于 4.3~5.6 之间。

我国对酸雨的研究始于 20 世纪 70 年代末期。当时在北京、上海、南京、重庆和贵阳等城市开展了局部研究，发现这些地区在不同程度上存在着酸雨问题，西南地区已很严重。1982~1984 年我国开展了酸雨的调查，1985~1986 年在全国范围内布设了 189 个监测站，523 个降水采样点，对降水数据进行了全面系统的分析。结果表明，降水年平均 pH 值小于 5.6 的地区主要分布在秦岭淮河以南，在此以北仅有个别地区；而降水年平均 pH 值小于 5.0 的地区主要分布在西南、华东及东南沿海一带。即我国酸雨由北向南逐渐加重，长江以南地区，酸雨已是比较普遍的问题。酸雨情况最严重的西南地区，如重庆、贵阳两市的雨水酸度的月平均值几乎全在 pH 值为 5 以下。我国酸雨的主要致酸物质是硫酸盐，降水中 SO_4^{2-} 的含量普遍都很高。

目前我国受酸雨危害的面积占国土总面积的 40%，其中以西南地区、长江以南、青藏高原以东的大部分地区和四川盆地最为严重，而且每年仍以 105km^2 的面积增加。酸雨对我国农作物、森林等影响巨大，仅江苏、浙江等七省因酸雨而造成农田减产的约有 1.5 亿亩，年经济损失约为 37 亿元，森林受害面积 128.1 万公顷，年木材损失 6 亿元，森林生态效益损失约为 54 亿元。中国因排放二氧化硫形成的酸雨量已居世界三大酸雨区之首，危害加剧程度不减，酸雨区面积已占国土面积的 29%，直接经济损失已超过上千亿元。

酸雨对土壤、湖泊、农作物、森林、建筑物、雕像等都有严重的破坏作用。湖泊中的水当 $\text{pH} < 4.5$ 时可使湖底的铝溶解，作用于鱼类的生殖器官从而使繁殖停止；进一步酸化还可以影响鱼体中

钙的代谢作用以及引起鱼饵有机物的化学变化。北欧和加拿大许多湖泊中的鱼类以及浮游生物已经死灭。当酸雨对土壤的酸化超过某一临界值时，土壤中的营养盐类就会流失。由于细菌的死亡，将使有机物的分解和对大气中氮的固定作用降低，从而使土壤的生产能力骤减，特别是流出的 Al 和 Mn，由根部吸收后在植物体内析出，能阻碍植物对营养物质的吸收。欧洲和北美的森林受害匪浅，1980 年，荷兰、前西德以及瑞士有关于全国森林受害面积达 50% 的报道。一般地说，酸雨在 pH 年均值大于 3.5 时，植物还不致直接受害。森林以及农作物之所以受害还是由于与酸雨往往同时生成的臭氧（氧化剂中的主要成分）共同作用的关系。氧化性物质的影响被称为“光化学氧化剂受害”，对人体也有影响，如对眼、咽喉的刺激、支气管闭塞引起的气喘、呼吸困难和麻木、痉挛等。

酸雨对建筑物以及雕像的腐蚀作用，已经十分明显。由大理石以及花岗岩等建成的神庙、石像、古城堡的损伤已相当深刻。另外，由水泥制的建筑物由于龟裂处渗入酸雨，也使其强度大大减弱。在世界各地的大都市中心，墙壁脱落的现象也时有发生。

二、温室效应

当大气中的气体吸收由地面发散出的红外线时，在近地面与大气之间形成一层绝热层，使近地面的热量得以保持，从而导致全球气温升高，直接影响人类的生活和安全。这就是所谓的“温室效应”（greenhouse effect）。温室效应主要是因大气中的污染气体，特别是 CO_2 浓度增加而引起的。随着化石燃料消耗的急增，大气中的 CO_2 亦随之增加。其他气体如氯氟烃（CFCs）以及甲烷等的增加，也会影响到地球的气温。每种污染物分子对温室效应的贡献是不同的（表 1-1）： $\text{CO}_2 \ll \text{甲烷} \ll \text{N}_2\text{O} \ll \text{氯氟烃 11(12)}$ 。

氯氟烃和 CO_2 相比，它的温室效应高达 2 万倍，但是它在大气中的浓度只有 CO_2 的 57 万分之一，因此， CO_2 的过量排放还是引起温室效应的最大因素。

碳在地表以及大气中的存在量、每年的转移量均概要地表示如图 1-2。大气中的总碳量约为 7000 亿吨。每年通过植物（主要是森

林)的同化作用约可吸收 350 亿吨,而通过地表上堆积有机物的部分氧化以及动植物呼吸等大概可放出相同的量。最近统计,年化石燃料使用量为 50~55 亿吨(排放 200 亿吨 CO_2)加上木炭等的消耗约为 70 亿吨(排放 250 亿吨 CO_2),约占大气中总碳量的 1%。另外,在海水中还含有以碳酸盐为主的碳约 40×10^6 吨,每年大概放出和吸收大体等量的碳约 1000 亿吨,吸收量稍微多一点。每年为海洋吸收而减少的碳大概有 30 亿吨,也就是说人为放出的碳大概有一半为海洋所吸收,残留的则促使大气中的 CO_2 含量逐年增加。

表 1-1 大气中温室效应气体的寿命及浓度

温室效应气体	大气中的 寿命/年	产业革命 前的浓度	1985 年的浓度 (浓度增加率, %)	2050 年的浓度
CO_2	80~200	275 mL/m^3	345 mL/m^3 (0.4)	400~600 mL/m^3
CH_4	5~10	0.7 mL/m^3	1.7 mL/m^3 (0.9)	2.1~4.0 mL/m^3
O_2	0.1~0.3	0~25% 减	10~100 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ (≈ 1.0)	15%~50% 增
N_2O	120	285 $\mu\text{L}/\text{m}^3$	304 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ (0.25)	350~450 $\mu\text{L}/\text{m}^3$
CFC-12	110	0.0 $\mu\text{L}/\text{m}^3$	0.38 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ (5.0)	0.7~4.8 $\mu\text{L}/\text{m}^3$
CFC-11	65	0.0 $\mu\text{L}/\text{m}^3$	0.22 $\mu\text{L}/\text{m}^3$ (5.0)	2.0~4.8 $\mu\text{L}/\text{m}^3$

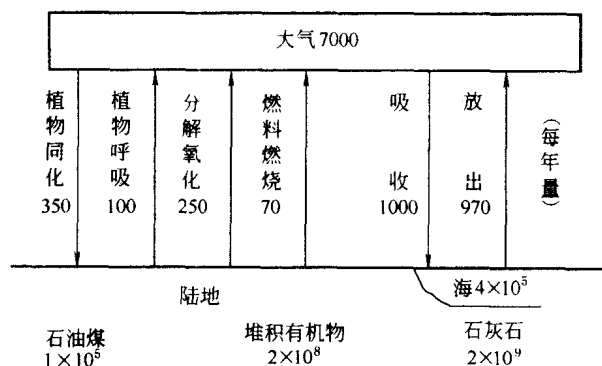


图 1-2 地球上存在的碳及其循环(单位:亿吨)

CO_2 分子对可见光几乎完全不吸收,但对红外热辐射,特别对

波长为 $12\sim 18\mu\text{m}$ 范围的光，则是一个很强的吸收体。因此，低层大气中的 CO_2 能够有效地吸收地面发射的长波辐射，使靠近地面的大气变暖。据统计分析，从 1880~1970 年，大气中 CO_2 浓度从 275mL/m^3 增至 330mL/m^3 ；1988 年 CO_2 浓度已达到 350mL/m^3 。而大气温度自 1880 年至 1945 年增加了 0.4°C 。

根据美国全美科学院预测，如果按照这样不加控制地排放 CO_2 ，那么，到 2030 年大气中的 CO_2 浓度可达 560mL/m^3 ，和产业革命前的 275mL/m^3 相比将增加 1 倍。而地球的平均温度将上升 $(3\pm 1.5)^\circ\text{C}$ 。气温上升对低纬度区影响较小，而对高纬度区，尤其对秋、冬季的影响很大。由于水的大量蒸发，中低纬度的亚热带区干燥化，高纬度区降水量增大，海洋地域减小，雪融化得早，日射的反射率减小；土壤的水分也会有所变化。一般地说，热带气候的地域将增大，集中降雨将会增多。另外，由于极地冰融关系，海平面将上升（预计至 2030 年可上升 $10\sim 32\text{cm}$ ），并引起城市淹没等严重的地质灾害。

三、臭氧问题

臭氧可以吸收 $200\sim 290\text{nm}$ 的紫外线，防止了后者对具有生命之源的遗传因子 DNA 螺旋状结构的破坏，对人类生存起到了保护作用。臭氧问题包含了对流层中臭氧的积累和同温层中臭氧层的破坏两个问题。在对流层中，在紫外光的作用下，臭氧和 NO 反应生成 NO_2 ，洁净空气和 NO_2 在太阳光照射下处于平衡状态时，臭氧浓度不会增加。但当烃类存在下，臭氧浓度可以达到 $300\mu\text{L/m}^3$ 以上。这时由臭氧和烃类的光氧化作用将生成氧化能力大于 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 自由基的 H_2O_2 以及多种酸性物质，最后形成氧化剂和酸雨。

未被污染的地球环境经历了一个漫长的演变过程。最早生活在海洋中的植物、浮游生物以及藻类，通过 CO_2 的光合作用生成大量的氧气，大大增加了大气中氧气的浓度，后者在同温层中通过光化学反应产生臭氧，出现了臭氧层。同温层内的臭氧层在正常情况下也可因 NO 以某种方式进入同温层而诱发的重要链反应而遭到破坏。但是这种作用相当现在同温层中形成的臭氧空洞，根据 1974