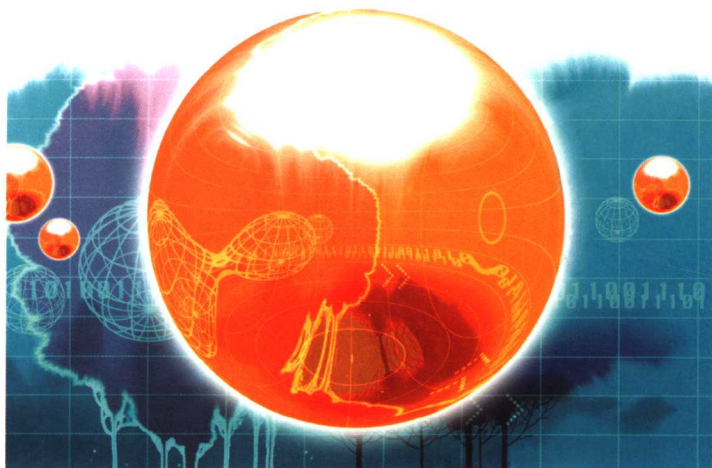


吴忠标 主编 蒋新 赵伟荣 副主编

环境催化原理及应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境·能源出版中心

环境催化原理及应用

吴忠标 主编

蒋 新 赵伟荣 副主编



化学工业出版社
环境·能源出版中心

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

环境催化原理及应用/吴忠标主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 12

ISBN 7-5025-8002-6

I. 环… II. 吴… III. 催化剂-应用-环境污染-污染防治 IV. X505

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 148745 号

环境催化原理及应用

吴忠标 主编

蒋新 赵伟荣 副主编

责任编辑: 夏叶清 曾照华

文字编辑: 汲永臻

责任校对: 陈静

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 850mm × 1168mm 1/32 印张 17¼ 字数 511 千字

2006年1月第1版 2006年1月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8002-6

定价: 45.00 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

前 言

催化，这一化学化工领域的常青树，又在环境科学领域拓展了新的交叉点，并逐渐发展出一个重要分支——环境催化。环境催化是通过催化反应过程实现污染物的降解、转化，它具有反应速率快、效率高、二次污染少、经济性好等特点，可以大大降低处理过程的资源消耗和能源消耗，对于处理量大、含量低、难降解的污染物具有很大的优势。

本书力求系统、全面地反映环境催化技术的发展基础、应用概况和趋势。首先针对环境催化的特点，系统回顾了从催化剂的制备、表征到催化反应原理、过程的基础知识；在此基础上，根据不同过程的各自特点，阐述了其基本原理，介绍了各种污染体系中催化过程的应用概况，总结了在实际应用和实验研究中的最新成果，探讨了环境催化的发展方向。本书分9章，其中第1章概括性地介绍了环境催化及其相关的入门知识，第2章至第4章系统阐述了催化过程基础、催化剂的制备和催化剂的表征，第5章至第8章重点介绍了移动污染源、固定污染源、室内空气污染、水污染等的催化处理过程的原理、方法、设备等，第9章对环境催化的新技术和发展趋势作了简要的展望。本书可作为环境科学与工程、化学工程、化学、材料科学等学科的研究人员和相关专业人员的参考书。

本书由浙江大学吴忠标教授任主编，蒋新和赵伟荣任副主编。第1章、第9章由吴忠标编写，第2章、第3章、第4章、第8章由蒋新编写，第5章、第7章由赵伟荣编写，第6章由吴忠标和赵伟荣共同编写，全书由蒋新和赵伟荣统稿，吴忠标定稿。参加本书整理和编写的人员还有江博琼、王莉、曹振娟、王挺、李元朴、毛从文等。

由于本书涉及的知识面宽、内容新，许多研究领域尚处于起步或探索阶段，书中可能会存在不妥甚至错误之处，恳请同行专家和广大读者批评指正。

编著者

2005年9月于浙江大学求是园

内 容 提 要

环境问题是人类进入 21 世纪所面临的重大问题，许多技术被应用于环境保护当中，环境催化技术就是这样一种将环境工程与催化技术相结合的新技术。

本书系统、全面地反映了环境催化技术的发展基础、应用现状和趋势。针对环境催化的特点，详细介绍了催化剂的制备、表征以及催化反应原理、过程。总结了催化技术在不同环境治理过程中的应用与最新研究成果，探讨了环境催化技术的发展方向。

本书适合于从事环境研究、开发、治理以及管理的专业技术人员，也可供相关专业的院校师生参考。

目 录

| | |
|----------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 环境与可持续发展 | 1 |
| 1.1.1 环境与环境问题 | 1 |
| 1.1.2 可持续发展 | 2 |
| 1.2 工业催化与环境催化 | 4 |
| 1.2.1 工业催化 | 4 |
| 1.2.2 环境催化及其催化剂 | 5 |
| 1.2.3 工业催化与环境催化的关系 | 6 |
| 1.3 环境催化的历史和现状 | 7 |
| 1.3.1 政策制定对环境催化发展的作用 | 7 |
| 1.3.2 环境催化技术的发展历程 | 9 |
| 1.3.3 催化与绿色化学的结合..... | 11 |
| 1.4 环境催化概述..... | 12 |
| 1.4.1 环境保护中的催化治理技术..... | 12 |
| 1.4.2 环保催化剂生产及市场概况..... | 15 |
| 第 2 章 环境催化基础 | 20 |
| 2.1 催化过程与催化剂..... | 20 |
| 2.1.1 催化过程的概念和特征..... | 20 |
| 2.1.2 非均相催化剂的组成结构与功能..... | 23 |
| 2.1.3 催化剂的性能指标..... | 28 |
| 2.1.4 催化剂的失活和再生..... | 31 |
| 2.1.5 催化剂的选择..... | 33 |
| 2.2 环境催化剂..... | 35 |

| | | |
|------------|-----------------------|-----------|
| 2.2.1 | 环境催化剂概述 | 35 |
| 2.2.2 | 环境催化剂的应用 | 37 |
| 2.3 | 多相催化动力学基础 | 46 |
| 2.3.1 | 吸附和吸附等温线 | 47 |
| 2.3.2 | 气-固相催化反应的动力学 | 61 |
| 2.4 | 催化反应器设计原理 | 75 |
| 2.4.1 | 固定床催化反应器 | 76 |
| 2.4.2 | 流化床催化反应器 | 84 |
| 2.4.3 | 其他形式催化反应器 | 90 |
| 第3章 | 环境催化剂的制备 | 91 |
| 3.1 | 催化剂的设计原理 | 91 |
| 3.1.1 | 催化剂设计的理论概况 | 92 |
| 3.1.2 | 催化剂设计的程序 | 93 |
| 3.1.3 | 热力学分析和化学反应的机理研究与催化剂设计 | 97 |
| 3.1.4 | 催化剂材料的选择 | 99 |
| 3.2 | 催化剂载体 | 102 |
| 3.2.1 | 催化剂载体概述 | 102 |
| 3.2.2 | 载体的作用 | 104 |
| 3.2.3 | 催化剂常用载体 | 108 |
| 3.2.4 | 载体的选择 | 113 |
| 3.3 | 活性成分的负载 | 115 |
| 3.3.1 | 沉淀法 | 115 |
| 3.3.2 | 浸渍法 | 117 |
| 3.3.3 | 吸附法 | 118 |
| 3.3.4 | 离子交换法 | 120 |
| 3.4 | 金属氧化物催化剂 | 122 |
| 3.4.1 | 概述 | 122 |

| | | |
|------------|-------------------------|------------|
| 3.4.2 | 过渡金属氧化物的类型、结构及其性质 | 124 |
| 3.4.3 | 活性组分的流失 | 126 |
| 3.5 | 沸石催化剂 | 128 |
| 3.5.1 | 概述 | 129 |
| 3.5.2 | 沸石的分类 | 129 |
| 3.5.3 | 沸石的吸附和扩散性质及其应用 | 132 |
| 3.5.4 | 沸石的催化性质 | 135 |
| 3.5.5 | 沸石作为催化剂载体 | 139 |
| 3.6 | 新型催化材料 | 140 |
| 3.6.1 | 整体式块状载体 | 140 |
| 3.6.2 | 二氧化钛 | 143 |
| 3.6.3 | 非晶态合金 | 145 |
| 3.6.4 | 杂多酸 | 149 |
| 第4章 | 催化剂表征 | 154 |
| 4.1 | 结构特性的表征 | 155 |
| 4.1.1 | 热分析方法 | 155 |
| 4.1.2 | 催化剂晶体特性的 X 射线衍射表征 | 164 |
| 4.1.3 | 催化剂的颗粒表征——粒径及其分布 | 167 |
| 4.1.4 | 催化剂机械强度的表征 | 172 |
| 4.1.5 | 催化剂孔结构的表征 | 174 |
| 4.1.6 | 催化剂比面积的表征 | 179 |
| 4.2 | 表面特性的表征 | 180 |
| 4.2.1 | 催化剂表面物种结构的表征 | 180 |
| 4.2.2 | 催化剂化学吸附的表征 | 186 |
| 4.2.3 | 催化剂表面酸性的表征 | 188 |
| 4.3 | 催化剂反应特性的表征 | 190 |
| 4.3.1 | 积分反应器 | 191 |
| 4.3.2 | 微分反应器 | 193 |

| | | |
|------------|-----------------------------------|------------|
| 4.3.3 | 其他实验室反应器 | 195 |
| 第5章 | 移动污染源尾气净化 | 197 |
| 5.1 | 移动污染源分析 | 197 |
| 5.1.1 | 移动污染源特点 | 197 |
| 5.1.2 | 移动污染源分析 | 197 |
| 5.2 | 国家排放标准 | 202 |
| 5.2.1 | 国外汽车尾气的排放法规 | 202 |
| 5.2.2 | 我国国家排放标准 | 208 |
| 5.3 | 汽油发动机尾气净化 | 217 |
| 5.3.1 | 汽油机尾气净化概述 | 218 |
| 5.3.2 | 汽油发动机工作过程和结构设计对排气污染物的 影响 | 220 |
| 5.3.3 | 汽油发动机尾气净化技术 | 222 |
| 5.4 | 柴油发动机尾气净化 | 266 |
| 5.4.1 | 柴油机尾气净化概述 | 267 |
| 5.4.2 | 柴油机排气中颗粒物的净化技术 | 269 |
| 5.5 | 发展趋势和方向 | 283 |
| 5.5.1 | 催化剂的开发利用 | 283 |
| 5.5.2 | 清洁能源的开发利用 | 288 |
| 第6章 | 固定污染源的催化控制技术 | 298 |
| 6.1 | 固定污染源分析 | 298 |
| 6.1.1 | 污染源概述 | 298 |
| 6.1.2 | 主要工业污染源分析 | 299 |
| 6.2 | 固定污染源控制概述 | 310 |
| 6.2.1 | 污染源的控制手段 | 310 |
| 6.2.2 | 控制指标 | 313 |
| 6.2.3 | 污染源管理 | 315 |

| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 6.3 | 烟气催化脱硫 | 316 |
| 6.3.1 | 二氧化硫的来源及危害 | 316 |
| 6.3.2 | 烟气催化脱硫技术 | 318 |
| 6.4 | 烟气催化脱硝 | 353 |
| 6.4.1 | 氮氧化物的来源和危害 | 353 |
| 6.4.2 | 催化脱硝 | 354 |
| 6.5 | 挥发性有机物控制 | 374 |
| 6.5.1 | VOCs 的毒害作用及来源 | 374 |
| 6.5.2 | VOCs 的治理技术 | 375 |
| 6.5.3 | VOCs 的催化治理技术 | 376 |
| 第7章 | 室内空气污染的催化治理技术 | 394 |
| 7.1 | 室内空气污染的特征 | 394 |
| 7.2 | 室内主要空气污染物的种类、特点及危害 | 395 |
| 7.3 | 室内空气污染的主要污染源 | 396 |
| 7.4 | 控制室内空气污染的途径 | 397 |
| 7.5 | 非平衡态等离子体技术 | 399 |
| 7.5.1 | 等离子体简介 | 399 |
| 7.5.2 | 非平衡等离子体的发生技术 | 400 |
| 7.5.3 | 等离子体净化原理 | 403 |
| 7.5.4 | 反应器 | 405 |
| 7.5.5 | 影响因素 | 406 |
| 7.5.6 | 分解反应机理的研究 | 412 |
| 7.5.7 | 气体分解产物的控制 | 413 |
| 7.5.8 | 非平衡等离子体在空气净化方面的应用研究 | 415 |
| 7.6 | 光催化氧化法 | 416 |
| 7.6.1 | 光催化的影响因素 | 416 |
| 7.6.2 | 光催化剂的失活与再生 | 422 |
| 7.6.3 | 气固相光催化反应器 | 428 |

| | | |
|--------------|----------------------------|------------|
| 7.6.4 | 光催化反应动力学 | 430 |
| 7.6.5 | 有机污染物的降解机理 | 440 |
| 7.6.6 | 光催化在空气净化中的应用 | 446 |
| 7.6.7 | 用于室内空气污染治理的光催化制品 | 454 |
| 7.6.8 | 新型光催化反应技术 | 456 |
| 7.7 | UV/Fenton 法在废气处理中的应用 | 457 |
| 第 8 章 | 水污染催化处理 | 461 |
| 8.1 | 饮用水与污水处理 | 462 |
| 8.1.1 | 非催化处理法 | 463 |
| 8.1.2 | 催化处理法 | 465 |
| 8.2 | Fenton 反应 | 467 |
| 8.2.1 | Fenton 试剂催化氧化的机理 | 467 |
| 8.2.2 | Fenton 反应的应用 | 470 |
| 8.2.3 | Fenton 反应的进展 | 470 |
| 8.3 | 湿式氧化 | 473 |
| 8.3.1 | 湿式氧化机理 | 473 |
| 8.3.2 | 湿式氧化的应用 | 475 |
| 8.3.3 | 湿式氧化的进展 | 477 |
| 8.4 | 光催化与电催化 | 478 |
| 8.4.1 | 光催化 | 479 |
| 8.4.2 | 电催化 | 486 |
| 8.5 | 催化还原 | 491 |
| 8.5.1 | 催化还原机理 | 491 |
| 8.5.2 | 催化还原处理技术的应用 | 492 |
| 8.5.3 | 催化还原处理技术的进展 | 494 |
| 第 9 章 | 环境催化新技术 | 495 |
| 9.1 | 一碳化学 | 495 |

| | | |
|-------------------|----------------------------|------------|
| 9.1.1 | 一碳化学的分类及介绍 | 495 |
| 9.1.2 | 一碳化学技术在清洁能源与绿色化工中的应用 | 499 |
| 9.2 | 催化燃烧技术 | 501 |
| 9.2.1 | 催化燃烧技术的分类 | 501 |
| 9.2.2 | 催化燃烧的催化剂 | 504 |
| 9.2.3 | 催化燃烧法的应用 | 504 |
| 9.3 | 燃料电池 | 509 |
| 9.3.1 | 燃料电池的工作原理 | 509 |
| 9.3.2 | 燃料电池的分类 | 510 |
| 9.3.3 | 燃料电池的燃料 | 512 |
| 9.3.4 | 燃料电池的应用 | 513 |
| 9.4 | 环境催化发展方向和趋势 | 516 |
| 9.4.1 | 光催化应用 | 516 |
| 9.4.2 | 光电催化应用 | 517 |
| 9.4.3 | 生物催化 | 518 |
| 9.4.4 | 催化传感器 | 519 |
| 9.4.5 | 能源及动力催化剂 | 520 |
| 9.4.6 | 超临界流体及其催化作用 | 521 |
| 9.4.7 | 组合催化技术及应用 | 521 |
| 9.4.8 | 环境催化研究热点 | 523 |
| 参考文献 | | 527 |

第 1 章 绪 论

人口急剧增加与资源消耗不断扩大的矛盾越来越尖锐，大量排放的工业及生活污染物使人类的生存环境日趋恶化。为保护环境、处理污染物，人们急于寻找一种高效率、低成本的技术。环境催化技术具有效率高、速率快、二次污染少、经济性好等特点，因而日益受到各国重视，现已应用于机动车尾气处理、烟气脱硝、有机废气处理、室内空气净化、水处理等方面，并仍在不断拓展新的应用领域。

1.1 环境与可持续发展

1.1.1 环境与环境问题

人与环境的关系问题，是当今全人类共同关心的问题，也是当代自然科学研究的重大课题。中国以及世界上其他国家颁布的环境保护法规对“环境”一词的界定有所不同。《中华人民共和国环境保护法》把环境定义为：“影响人类生存和发展的各种天然的和经过人工改造的自然因素的总体，包括大气、水、海洋、土地、矿藏、森林、草原、野生生物、自然保护区、风景名胜、城市和乡村等。”

事实上，人类生存的环境是十分庞大而复杂的系统，它包括自然和社会环境两部分。自然和社会环境是相互作用的，自然环境是社会环境产生的基础，而社会环境的发展又会对自然环境产生影响。它一方面可以对自然环境起到改善和促进作用，另一方面又可能成为束缚因素。人类的社会意识形态、社会政治制度，如对环境的认识程度、保护环境的措施，都会对自然环境质量的变化产生重大影响。

环境问题的实质是由于盲目发展、不合理开发利用资源而造成的环境质量恶化和资源浪费，甚至枯竭和破坏。而造成环境问题的根本原因是对环境价值认识不足，缺乏妥善的经济发展规划和环境规划。随着工农业的发展，特别是由于近代人口剧增，环境问题

日渐严重，污染已呈现出明显的全球一体化趋势，许多重大的全球性问题不断出现。目前国际社会最关心的全球环境问题主要包括：全球气候变化、臭氧层破坏、酸雨、有害有毒废弃物的越境转移和扩散、生物多样性锐减、热带雨林减少、沙漠化、发展中国家人口及贫困问题等。更为严峻的是，环境问题造成的后果很多是难以甚至不能恢复的。如遭破坏的森林生态系统的恢复需要上百年时间，污染的土壤恢复需要上千年、上万年或更长时间，而物种的灭绝则是根本不能恢复的。历史上由于发展不当带来生态环境恶化而使文明衰落的例子屡见不鲜，光辉灿烂的巴比伦文明、哈巴拉文明和玛雅文明，无不是因人口膨胀、资源消耗、生态失衡而导致衰落毁灭的。

前车之覆，后车之鉴。可是，我们中间是否还有许多人仍在继续竭泽而渔的短视做法呢？我们都有共识，人类需要的是一个人与自然和谐共处的美好家园。

1.1.2 可持续发展

1.1.2.1 可持续发展的由来

可持续性（Sustainability）的概念渊源已久，可持续发展的思想在中国源远流长。我们的祖先很早就萌生了持续发展的思想。黄河流域是中华文明的摇篮，从仰韶文化开始，经历农业技术进步的龙山文化时期，到夏代初，这里的农业已有了3000年历程。当时实行大面积的“刀耕火种”，《管子·揆度》中讲道：“黄帝之王，……不利其器，烧山林，破增藪。”公元前3世纪，先秦思想家荀况就提出：“强本而节用，则天不能贫。”而西方一些经济学家，如马尔萨斯、李嘉图和穆勒等的著作中，也比较早认识到人类消费的物质限制，即人类的经济活动范围存在生态边缘。

现代工业的发展，使人口与资源、环境的矛盾越来越突出，无论是发达国家还是发展中国家都不同程度地受到了环境污染的影响。1962年，美国海洋生物学家雷切尔·卡逊（Rachel Carson）所著《寂静的春天》（Silent Spring）一书问世。书中，她根据大量的事实，科学论述了DDT等农药污染的迁移、转化与空气、土壤、河流、海洋、动植物和人的关系，从而警告人们：要全面权衡和评价使用农药的利弊两面，要正视由于人类自身的生产活动而导致的严重后果。

1972年6月联合国在瑞典斯德哥尔摩召开人类环境会议，为可持续发展奠定了初步的思想基础。这次会议有114个国家代表参加，发表了题为《只有一个地球》(Only One Earth)的人类环境宣言。这次会议唤起了世人对环境问题的觉醒，西方发达国家开始了对环境的认真治理，但尚未得到发展中国家的积极响应。而且这一阶段强调的是单纯的环境问题，还没有将环境问题和社会发展深刻地联系起来。

1983年11月，联合国成立了世界环境与发展委员会(简称WCED)，提交报告《我们共同的未来》，正式提出了可持续发展模式，指出只有建立在环境和自然资源可承受基础上的发展，才具有长期性，才能持续地进行，得到了各国政府和各界的认可与赞同。

1992年，在联合国环境与发展大会上，通过了以可持续发展理论为指导方针的《关于环境与发展的里约热内卢宣言》、《21世纪议程》等多项协议。世界各国均把可持续发展作为国家宏观经济发展战略的一种选择，将可持续发展的原则纳入到国家政策和具体行动之中。可持续发展作为人类社会发展的新模式已跨越概念和理论探讨的范畴，成为人类采取全球共同行动所努力追求的实际目标。

1.1.2.2 可持续发展的定义

1987年，成立了以挪威首相布伦特兰夫人为首的世界环境与发展委员会，在其发表的《我们共同的未来》一书中将可持续发展正式定义为“既满足当代人的需求，又不对后代人满足其需求的能力构成危害的发展”，并得到了国际社会的广泛响应和普遍认同。这个定义含有两层含义：①优先考虑当代人，尤其是世界上贫穷人的基本需求；②在生态环境可以支持的前提下，满足人类眼前和将来的需要。或者说：①强调人类追求健康而富有生产成果的权利应当是坚持与自然相和谐的方式，而不是凭借着人们手中的技术和投资，采取耗竭资源，破坏生态和污染环境的方式来追求这种发展权利的实现；②强调当代人在创造今世发展与消费的同时，应承认并努力做到使自己的机会与后代人的机会相平等。

1.1.2.3 可持续发展的内容

可持续发展的基本概念包括以下3方面的内容：一是经济持续

性，二是生态持续性，三是社会持续性。

经济持续性是指在保证自然资源的质量和其所提供服务的前提下，使经济发展的利益增加到最大限度。可持续发展突出强调发展，鼓励经济增长，但实现经济增长必须力求减少经济活动所造成的对环境的压力。改变传统生产方式和消费方式，在生产时尽量少投入、多产出，在消费时尽可能多利用、少排放。

生态持续性是指发展要以自然保护为基础，不能超越生态环境系统的更新能力。可持续发展强调要将环境保护作为发展进程中的重要组成部分和衡量发展质量、发展水平和发展程度的客观标准之一，以保护支撑着人类经济活动和社会发展的生态环境系统的承载能力。

社会持续性是指发展要以提高人类生活质量为目标，同社会进步相适应。社会持续性的核心问题是社会公平。它包含了当代人的公平、代际间的公平、公平分配和利用有限资源以及在享有资源利用效益和承担环境保护义务间的公平等多层含义，其共同目标就是实现整个人类的全面发展和社会的共同进步。

总之，可持续发展作为崭新的人类发展模式，要求有效调控社会-经济-自然复合大系统，以生态持续为基础，以经济持续为条件，以社会持续为目的，追求人类和自然的协调发展。

1.2 工业催化与环境催化

1.2.1 工业催化

催化剂是一种能改变反应速度但自身又不消耗的物质，其作用是使反应具有较低活化能，减少净自由能。在热力学及化学允许的条件下，催化剂提供的反应途径，可增加化学加工工业中原料物质的使用价值。可以说，化学工业的发展主要依赖于催化工艺的开发。新催化剂、新开发工艺及原料变化而引起经济上的变化，连同政治及环境的制约等可变因素，促进了许多工业上突出的技术进步。

近几十年来，化学工业发展很快，并对经济产生重要影响。催化剂及直接或间接地由催化反应获得的产品在国民生产总值中占有相当的比例。自1950年以来，由于以廉价原油为原料的乙烯及丙烯原料的供给以及氧化和聚合催化剂的开发，使得化学工业获得迅