

HUANJIANG FANYING
GONGCHENG DAOLUN

环境反应工程导论

■ 马丽萍 曾向东 主编



化学工业出版社

014032449

X13
45

HUANJI FANYING
GONGCHENG DAOLUN

环境反应工程导论

■ 马丽萍 曾向东 主编



化学工业出版社



北航

C1720816

元 00.80 份 宝

本书以化学反应与流动、传热、传质过程的相互影响为主线,阐述了废物处理过程涉及的化学反应工程基本原理和方法,并用案例说明了这些过程原理和方法在废物处理过程中的实际应用思路或途径。全书共分6章。第1章阐明了环境问题、环境反应工程的研究对象和主要任务以及研究方法;第2章全面介绍环境反应工程的基本原理,包括反应动力学、热力学特征、意义及分析方法;第3章着重介绍反应过程理想与非理想流动反应器及其设计,非理想流动模型的建立及应用;第4章针对非均相反应过程,包括气-固催化、液-固以及流固非催化反应过程进行了讨论,并介绍了环保类工业催化剂的设计及制备基本方法;第5章和第6章分别讨论了废物处理过程反应热平衡分析及影响,反应器放大设计的基本方法。

本书可作为高等学校环境工程专业硕士、博士研究生学习资料,也可供从事环境工程及相关行业的研发人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境反应工程导论/马丽萍,曾向东主编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 2
ISBN 978-7-122-18874-8

I. ①环… II. ①马…②曾… III. ①环境工程-化
学反应工程-研究 IV. ①X13

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第258717号

责任编辑:董琳
责任校对:顾淑云 李爽

文字编辑:刘莉珺
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张17½ 字数468千字 2014年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

前言

由人类与自然环境之间的冲突而引发的全球范围的环境危机，使人类面临着空前严峻的挑战。基于物理、化学、物理化学、生物化学等基本理论，并从工程技术角度研究解决环境问题的环境工程学科应运而生。环境工程学科所涉及的废物的分离、降解、转化，以及废物处理单元中有关质量、热量、动量传递和反应过程，既与化学工程（特别是化学反应工程）的理论与实践密不可分，又具有环境工程学科自身的特点。

鉴于化学反应工程在环境工程学科中的重要性，昆明理工大学环境科学与工程学院早在2000年就将其列为环境工程专业硕士、博士研究生的学科基础课。但在以往的教学过程中，选用的大多为化工专业的经典化学反应工程教材。对于学科背景差异较大的环境工程专业硕士、博士研究生而言，不少同学在本科生阶段很少（甚至几乎没有）接受过诸如热力学、动力学、电化学、传递现象等化学反应工程基础课程的训练，若按传统的化学反应工程教材深度来讲授，由于缺乏相关基础知识，将使得这些学生难以很好地理解和掌握化学反应工程的基本原理，进而加以灵活应用。此外，现有经典化学反应工程教材中的例题和思考题均是化工领域的案例，尽管对环境工程专业的硕士、博士研究生可能有所启迪，但并不完全适合于环境工程学科的特定研究对象。因此，也有必要在充分借鉴化学反应工程理论体系和实践成果的基础上，编写一本反映环境工程学科特点的环境反应工程图书，用以满足环境工程专业硕士、博士研究生教学需要。

本书一方面重点介绍化学反应工程的理论体系，包括化学反应动力学及热力学，均相反应与非均相反应过程，理想反应器等方面的基础知识，并应用这些知识分析讨论废物处理过程与反应器的核心和本质问题；另一方面突出环境工程学科自身的特点，结合废物处理过程，补充和完善化学反应热力学、动力学分析，增加环保类工业催化剂的设计和废物处理的案例分析，便于读者进一步了解、熟悉和掌握环境反应工程的基本原理和方法，加强理论和实际的联系，从而增强分析问题和解决问题的能力。在编写方法上，力求避免繁琐的数学推导，着重基本概念、基础知识和工程理念的阐述。

本书编写过程中，书稿的资料整理得到本课题组全体研究生的大力协助，部分整理和录入由张杭、王倩倩、资泽成、周龙、谢龙贵、陈建涛、马俊等同学帮助完成。在此向他们表示感谢！

本书的编写得益于化学反应工程领域诸多前辈的经典著作、教材和研究成果的启发和支撑，本书的出版得到了化学工业出版社的大力支持和昆明理工大学研究生百门核心课程建设项目的资助。在此深表谢意！

由于编者水平有限，编写过程中的疏漏、不足之处在所难免，敬请专家、同行及读者批评指正。

编者

2013年8月于昆明理工大学

目 录

1	绪论	1
1.1	环境反应工程的基本概念	1
1.1.1	环境与环境问题	1
1.1.2	污染控制与反应工程	2
1.1.3	环境反应工程的发展	3
1.2	环境反应工程的特征	4
1.2.1	基本特点	4
1.2.2	主要对象和任务	4
1.3	环境反应工程的研究方法	6
1.3.1	实验研究和建模	6
1.3.2	数值模拟和仿真	6
1.3.3	工程放大和优化	7
1.4	环境反应工程的重要作用	8
2	环境反应工程基本原理	9
2.1	反应体系的化学计量分析	9
2.1.1	化学计量方程	9
2.1.2	独立反应和独立反应数	10
2.1.3	复杂反应体系的化学计量学	14
2.1.4	反应进度、转化率和膨胀因子	14
2.2	反应体系的化学平衡分析	16
2.2.1	化学平衡分析的意义	16
2.2.2	化学反应平衡的分析与计算	17
2.2.3	单一反应体系的化学平衡	19
2.2.4	复杂反应体系的化学平衡	22
2.2.5	化学反应热平衡的分析基础	27
2.3	反应动力学的理论基础	30
2.3.1	均相反应动力学	30
2.3.2	非均相反应动力学	35
2.3.3	两类反应动力学方程的评价	38
2.3.4	动力学参数及其相互关系	39
2.3.5	温度对反应速率的影响	43
2.4	反应动力学的实验研究方法	45
2.4.1	实验研究的决策过程	45
2.4.2	实验的规划与设计	46

2.4.3	实验数据处理及结果表示	48
2.4.4	实验反应器	55
2.5	应用案例分析	60
	思考题	66

3 环境反应工程中的反应器及其主要特性 69

3.1	反应器概论	69
3.1.1	反应器类型及操作方式	69
3.1.2	反应器的设计方法	71
3.2	理想反应器的基本特性	72
3.2.1	间歇釜式反应器 (BSTR)	72
3.2.2	连续釜式反应器 (CSTR)	74
3.2.3	活塞流反应器 (PFR)	75
3.3	反应器中流体的非理想流动及混合特性	80
3.3.1	流体混合特性	80
3.3.2	返混及其作用	81
3.4	停留时间分布	82
3.4.1	停留时间理论	82
3.4.2	停留时间分布的测定	83
3.4.3	停留时间分布统计特征	84
3.5	反应器中非理想流动及模型的建立	86
3.5.1	反应器模型及分类	86
3.5.2	离析流模型	92
3.5.3	多级全混釜串联模型	93
3.5.4	轴向扩散模型	93
3.6	应用案例分析	94
	思考题	101

4 环境反应工程中的非均相反应过程分析 106

4.1	流固相催化反应过程	106
4.1.1	流固相系统中的化学反应与传递现象	106
4.1.2	流固相催化反应控制步骤	107
4.1.3	流固相催化反应速率方程	110
4.1.4	动力学分析示例	118
4.2	流体与催化剂外表面间的传质和传热	125
4.2.1	流固相系统中的传质过程	125
4.2.2	流固相系统中的传热过程	128
4.3	流体在多孔催化剂中的扩散与反应	129
4.3.1	催化剂孔内的传质形式	129
4.3.2	非等温下催化反应的效率因子	134
4.3.3	催化反应控制阶段的判别	135

4.4	本征动力学的实验确定	136
4.5	气液反应系统分析	139
4.5.1	气液反应过程机理	139
4.5.2	气液反应模型	139
4.5.3	不同反应过程动力学分析	141
4.6	流固非催化反应	145
4.6.1	流固非催化反应基本特征	145
4.6.2	一般模型	147
4.6.3	缩核模型	150
4.7	工业催化剂设计	155
4.7.1	催化剂基本性能	155
4.7.2	工业催化剂设计原则	157
4.7.3	工业催化剂评价及应用	158
4.8	催化剂失活	160
4.8.1	催化剂失活的机理	161
4.8.2	催化剂失活的数学描述	163
4.8.3	独立失活催化反应器的计算	170
4.9	应用案例分析	174
	思考题	180

5 环境反应工程中的热效应和能量衡算

5.1	反应速率与温度的关系	184
5.1.1	Arrhenius 方程及其应用	184
5.1.2	温度对反应速率的影响	187
5.1.3	反应过程最优温度序列	190
5.2	反应过程的能量衡算	193
5.2.1	能量衡算式中的各项	193
5.2.2	非等温理想反应器的能量衡算	193
5.2.3	反应器热稳定性分析	207
5.3	应用案例分析	222
	思考题	229

6 环境反应工程中的反应器放大设计方法

6.1	反应器放大方法	231
6.1.1	逐级经验放大法	231
6.1.2	部分解析法	231
6.1.3	数学模拟法	231
6.2	反应器放大设计	232
6.2.1	釜式反应器的放大设计	233
6.2.2	管式反应器的放大设计	234
6.2.3	反应器放大的影响因素	241

6.2.4	反应器设计计算方法	242
6.3	具有复杂失活机理的固定床催化反应器	255
6.3.1	具有复杂失活机理的固定床反应器的数学模型	255
6.3.2	具有复杂失活机理的绝热固定床反应器的动态行为	256
6.3.3	可变床层高度固定床反应器	257
6.4	应用案例分析	259
	思考题	269

参考文献	271
------------	-----

1 绪 论

1.1 环境反应工程的基本概念

1.1.1 环境与环境问题

环境是一个相对概念，通常是指与某一中心事物有关的外部因素的总和。对于不同的行业或学科领域，环境的内涵和外延都是有所区别的。在环境科学与工程领域，环境是指影响人类生存和发展的各种天然和经过人工改造的自然因素的总体。这些因素又称为环境要素，包括（但不限于）：大气、水、海洋、土地、矿藏、森林、草原、野生生物、自然遗迹、人文遗迹、自然保护区、风景名胜区、城市和乡村等。

环境问题是指由于人类活动作用于周围环境所引起的环境质量变化，以及这种变化对人类的生产、生活和健康造成的影响。人类在改造自然环境和创建社会环境的过程中，自然环境仍以其固有的自然规律变化着。社会环境一方面受自然环境的制约，也以其固有的规律运动着。人类与环境不断地相互影响和作用，产生环境问题。在人类生产、生活活动中产生的各种污染物（或污染因素）进入环境，超过了环境容量的容许极限，使环境受到污染和破坏；人类在开发利用自然资源时，超越了环境自身的承载能力，使生态环境质量恶化，或出现自然资源枯竭的现象，这些都属于人为造成的环境问题。

到目前为止已经威胁人类生存并已被人类认识到的环境问题主要有：全球变暖、臭氧层破坏、酸沉降、淡水资源匮乏、能源短缺、森林资源锐减、土地荒漠化、物种加速灭绝、垃圾成灾、有毒化学品污染等。

（1）全球变暖 目前多数环境科学家认为，导致全球变暖的主要原因是人类在近一个世纪以来大量使用矿物燃料（如煤、石油等），排放出大量的 CO_2 等多种温室气体。由于这些温室气体对来自太阳辐射的短波又具有高度的透过性，而对地球反射出来的长波辐射具有高度的吸收性，也就是常说的“温室效应”，致使气候暖化。全球变暖的后果，会使全球降水量重新分配，冰川和冻土消融，海平面上升等，既危害自然生态系统的平衡，更威胁人类的食物供应和居住环境。

（2）臭氧层破坏 在地球大气层近地面 20~30km 的平流层里存在着一个臭氧层，其中臭氧含量占这一高度气体总量的十万分之一。臭氧含量虽然极微，却具有强烈的吸收紫外线的功能，能挡住太阳紫外辐射对地球生物的伤害，保护地球上的一切生命。然而人类生产和生活所排放出的一些污染物，如冰箱空调等设备制冷剂的氟氯烃类化合物以及其他用途的氟溴烃类等化合物，它们受到紫外线的照射后可被激化，形成活性很强的原子与臭氧层的臭氧 (O_3) 作用，使其变成氧分子 (O_2)，这种作用连锁般地发生，臭氧迅速耗减，使臭氧层遭到破坏。

（3）酸沉降 由于大量含硫含氮化石燃料燃烧，大气中二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 等酸性污染物剧增。酸沉降就是大气中的酸性物质以降水的形式或者在气流作用下迁移到地面的现象或过程。酸沉降包括“湿沉降”和“干沉降”。湿沉降通常指 pH 值低于 5.6 的降水，包括雨、雪、雾、冰雹等各种降水形式。最常见的就是酸雨；干沉降是指大气中的酸性物质在气流的作用下直接迁移到地面的过程。酸沉降会导致土壤和湖泊酸化、植被和生态系

统遭受破坏、建筑材料和文物被腐蚀等一系列严重的环境问题。

(4) 淡水资源匮乏 地球表面虽然 $2/3$ 被水覆盖,但是 97% 为无法饮用的海水,只有不到 3% 是淡水,其中又有 $2/3$ 封存于极地冰川之中。在余下的 $1/3$ 淡水中, 25% 为工业用水, 70% 为农业用水,只有很少的一部分可供饮用和其他生活用途。然而,在这样一个淡水资源匮乏的世界里,水却被大量滥用、浪费和污染。加之,区域分布不均匀,致使世界上缺水现象十分普遍,全球淡水危机日趋严重。

(5) 能源短缺 当前,世界上资源和能源短缺问题已经在大多数国家甚至全球范围内出现。从目前石油、煤、水利和核能发展的情况来看,要完全满足人类的需求量是十分困难的。能源短缺将成为长期困扰人类的一大环境问题。

(6) 森林锐减 森林是人类赖以生存的生态系统中的一个重要的组成部分。由于世界人口的增长,对耕地、牧场、木材的需求量日益增加,导致对森林的过度采伐和开垦,使森林受到前所未有的破坏。荒漠化意味着人类将失去最基本的生存基础——有生产能力的土地的消失。

(7) 物种加速灭绝 物种就是指生物种类。现今地球上生存着 500 万~ 1000 万种生物。一般来说,自然界中物种灭绝速度与物种生成的速度应是平衡的。但是,由于人类活动破坏了这种平衡,使物种灭绝速度加快。

(8) 垃圾成灾 全球每年产生垃圾近 100 亿吨,而且处理垃圾的能力远远赶不上垃圾增加的速度,特别是一些发达国家,已处于垃圾危机之中。危险垃圾,特别是有毒有害垃圾的处理问题(包括运送、存放),因其造成的危害更为严重、产生的危害更为深远,而成了当今世界各国面临的一个十分棘手的环境问题。

(9) 有毒化学品污染 目前,全球市场上有 7 万~ 8 万种化学品。对人体健康和生态环境有危害的约有 3.5 万种。其中有致癌、致畸、致突变作用的约 500 种。随着工农业生产的发展,如今每年又有 1000 ~ 2000 种新的化学品投入市场。由于化学品的广泛使用,全球的大气、水体、土壤乃至生物都受到了不同程度的污染、毒害。

1.1.2 污染控制与反应工程

为了防治环境污染,我国相继颁布了《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》等一系列法律法规。1983年,我国政府宣布把环境保护列为一项基本国策,提出在经济发展过程中实现经济效益、社会效益和环境效益相统一的战略方针。1994年,我国政府制定了今后中国环境保护工作的行动指南——《中国21世纪议程》,指出“通过高消耗追求经济数量增长和‘先污染后治理’的传统发展模式已不再适应当今和未来发展的要求,而必须努力寻求一条人口、经济、社会、环境和资源相互协调的、既能满足当代人的需要而又不对满足后代人需求的能力构成危害的可持续发展的路”。改革开放以来,我国政府在防治环境污染方面做了许多方面的工作,诸如:成立环境保护部;颁布实施政策法规;制定科技标准;控制、治理污染;保护自然生态;推行环境影响评价制度、开展环保宣传教育、发展国际合作、进行环境监察等,在部分地区和部分领域初步遏制了环境污染蔓延和加剧的势头。

废物处理工程主要是解决从污染产生、发展、直到消除的全过程存在的有关问题和采取防治措施。例如,确定和查明污染产生的原因,研究防治污染的原理和方法,设计消除污染的工艺流程,开发无公害能源和新型设备等。这些污染控制技术大多与反应工程密切相关,且有赖于反应工程的基础理论和技术的支撑。目前常采用的环境污染控制技术与反应工程关系见表1-1。

表 1-1 环境污染控制技术与反应工程关系

污染类型	主要污染物(因子)	污染控制技术	反应工程关联过程
大气污染	硫氧化物、氮氧化物、一氧化碳、光化学烟雾、悬浮颗粒物	吸收、吸附、冷凝、催化转化、燃烧、生物净化、膜分离	非均相气固反应、非均相气液反应、气固催化反应、生化反应
水污染	BOD ₅ 、COD、溶解物、悬浮物、胶状物、有机物、硫化物、氰化物、石油类、动植物油挥发酚、氨氮、重金属	中和反应、氧化还原反应、化学沉淀、生物化学、光电化学、混凝、萃取、汽提、吹脱、吸附、离子交换、电渗析、反渗透	均相反应、非均相液固反应、液固催化反应、生化反应
固体废物污染	一般工业固体废物、生活垃圾、危险废物	中和反应、氧化还原反应、化学浸出、堆肥、焚烧、热解	非均相反应、生化反应

1.1.3 环境反应工程的发展

自工业革命以来, 化学工业一直是同发展生产力、保障人类社会生活必需品等过程密不可分的。为了满足这些方面的需要, 它最初是对天然物质进行简单加工以生产化学品, 后来是进行深度加工和仿制, 以至创造出自然界根本没有的产品。它对于历史上的产业革命和当代的新技术革命等起着重要作用, 足以显示出其在国民经济中的重要地位。从 20 世纪初至 60~70 年代, 是化学工业真正成为大规模现代产业门类的主要阶段, 一些主要领域(如合成氨、石油化工、高分子化工、精细化工等)都是在这—时期得以形成和迅速发展。期间, 英国 G. E. 戴维斯和美国的 A. D. 利特尔等人提出单元操作和“三传”(动量传递、质量传递、热量传递)的概念, 奠定了化学工程的理论基础。极大地推动了生产技术的发展, 无论是装置规模, 或产品产量都增长很快。与此同时, 化学反应工程理论也在逐步形成和完善。化学反应过程是一个综合化学反应与动量、质量、热量传递交互作用的宏观反应过程, 这也就是 20 世纪初期国际化工学术界确立的“三传一反”的概念。自 1957 年第一次欧洲化学反应工程会议确定了“化学反应工程学”的名称以来, 50 多年来,

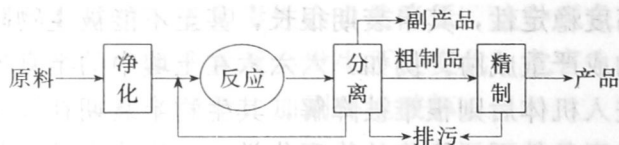


图 1-1 一般化学反应工程的工业过程

化学反应工程有了很大的发展, 成为“化学工程学”的重要学科分支, 尤其是随着电子计算技术的应用, 数值计算方法和现代测试技术的发展, 化学反应工程的基础理论和实际应用都有了很大的飞跃。图 1-1 给出了一个典型的化学反应工程的工业过程。

环境污染的治理与化学反应工程的应用密不可分。环境反应工程是人类在解决环境污染问题的过程中逐步形成和不断发展起来的一门新兴学科, 是以化学学科和反应工程学科的传统理论和方法为基础, 以化学物质在环境中出现而引起环境问题为研究对象, 用工程方法解决环境污染问题为目标, 是环境科学与化学工程的综合和交叉, 几乎涉及整个工业过程。

污染控制目前主要有两种模式, 一种是传统的末端控制, 另一种是污染防治和清洁生产。过去的废物处理主要围绕末端污染控制模式进行环境工程研究, 重点关注污染控制过程的化学机制和工程技术中的问题。但这种模式只能减少污染物排放而不能阻止它的产生。

20 世纪 80 年代中后期人们对污染防治和清洁生产的认识逐步提高, 随着科学技术进步和人们对环境保护意识的提高, 生产全过程污染控制模式正在兴起, 并将逐步替代末端污染控制模式。所谓生产全过程污染控制模式主要是通过改变原料组成、产品设计和生产工艺路线使不生成有害的中间产物和副产品, 实现物料的有效转化和内部再循环, 达到污染最小化并节约资源和能源的目的。这使得环境污染控制工程与化学反应工程更加紧密地联系在一起。

目前环境反应工程研究热点是与污染控制有关的化学反应机制和工艺技术中的基础工程问题, 开发高效污染防治技术, 以最大限度地控制过程中污染物的产生与排放, 为发展环境友好型生产工艺和实现污染最小化提供科学依据。在研究开发高效污染防治技术过程中, 涉及:

①生产过程设计采用新工艺,使原料最大限度地转换为产品,能源得到有效利用,废物的排放量最小化。这正是反应工程研究的主要内容。②采用无污染、少污染、低噪声、节约原料和能源的高科技装备,代替那些污染严重、浪费资源和能源的陈旧设备。这也是反应工程设备选取的基本原则。③尽量使用无毒、无害或低毒、低害原料,代替有毒有害原料。这也是反应工程原料优化的必然选择。

1.2 环境反应工程的特征

1.2.1 基本特点

与传统化学反应工程不同,环境反应工程具有以下特点。

(1) 对象复杂 环境中的化学污染物大多数来源于人为排放的废弃物,也有少部分天然物质。各种污染物在环境体系中同时发生多种机制的物理和化学变化过程,即使是一种污染物,其所含的特定元素也常会有不同的化学形态,这就决定了环境反应工程研究对象是一个组成复杂、形态多变、机制多样的体系。

(2) 反应物浓度低 环境中污染物质的低浓度构成环境反应工程的另一个特点。污染物一旦排放到环境中很快就会被各种自然因素稀释而冲淡,排放到大气和水体中的污染物在环境中的浓度水平大部分都在 10^{-6} 或 10^{-9} 数量级,甚至还有 10^{-12} ,而与之共存的其他化学成分却大部分处于常量水平。即使是在排放废气、废水或固体废物中,常规污染物或特征污染物的浓度通常也都是微量级 (10^{-6}),甚至痕量级 (10^{-9}) 水平。此外,许多进入环境的污染物具有高度稳定性,其半衰期很长,甚至不能被生物降解,它们对环境和人体健康乃至下一代都可能构成严重威胁。例如,六六六在土壤中的半衰期 6.5 年,DDT 的半衰期约为 10 年。汞 (Hg) 进入机体后则很难被降解,其生物半衰期在 5 年以上。这就更需要对在不同环境或介质中和低浓度条件下污染物的物理化学、生物化学性质和反应变化行为进行工程上的探索和研究。

(3) 综合性 环境反应工程要解决污染物的形态分布、迁移、转化和归宿,需要综合各类基础理论和技术基础,需要如生物学、数学等多种学科的交叉。

(4) 化学性污染大大增加 WHO 环境规划署登记的化学品在 500 万种以上,进入环境的已有十万种,而且在每年递增。有许多具有潜在毒性的物质已渗透到我们的学习、生活和工作各个领域。人类从胚胎到死亡始终处在环境化学物的包围之中。环境污染通常是多因子联合作用,健康效应表现综合性环境中有害因子有很多种类,它们可能同时进入人体,产生相互作用,这些因子的联合作用将使人体产生的效应更加复杂。

1.2.2 主要对象和任务

1.2.2.1 主要研究对象

环境污染是指人类直接或间接地向环境排放超过其自净能力的物质或能量,从而使环境的质量降低,对人类的生存与发展、生态系统和财产造成不利影响的现象。具体包括:水污染、大气污染、噪声污染、放射性污染等。水污染是指水体因某种物质的介入,而导致其化学、物理、生物或者放射性污染等方面特性的改变,从而影响水的有效利用,危害人体健康或者破坏生态环境,造成水质恶化的现象。大气污染是指空气中污染物的浓度达到有害程度,以致破坏生态系统和人类正常生存和发展的条件,对人和生物造成危害的现象。噪声污染是指所产生的环境噪声超过国家规定的环境噪声排放标准,并干扰他人正常工作、学习、生活的现象。放射性污染是指由于人类活动造成物料、人体、场所、环境介质表面或者内部出现超过国家标准的放射性物质或者射线。例如,超过国家和地方政府制定的排放污染物的标准,超种类、超量、超浓度排放污染物;未采取防止溢流和渗漏措施而装载运输油类或者有毒货物并使货物落水造

成水污染；非法向大气中排放有毒有害物质，造成大气污染事故，等等。

由于化学物质（化学品）进入环境后造成的环境污染，即因化学污染物引起的环境污染。这些化学物质有有机物和无机物，它们大多是由人类活动或人工制造的产品，也有二次污染物。按带来的损害，化学污染主要分为环境激素类损害，致癌、致畸、致突变化学品类损害，有毒化学品突发污染类损害等类型。因此决定了环境反应工程的研究对象是复杂和微量的。

环境中的化学污染物质，大多数来源于人为排放的废弃物质，也有一小部分是天然物质；另一方面，各种污染物质在环境体系中可以同时发生多种机制的化学和物理变化过程，即使是一种化学污染物质，其所含的特定元素会有不同的化合价和化学形态，这也就决定了环境问题研究对象是一个组成复杂、形态多变、机制复杂的体系。

环境反应工程的反应体系中，参与反应物所占比重很小〔微量级（ 10^{-6} ），甚至痕量级（ 10^{-9} ）〕。因此，研究（操作）对象是微量（甚至痕量）组分及其变化特征（如有毒有害、难降解等），其他组分大量存在，以至于不得不考虑反应过程中这些组分对研究（操作）对象的影响。在环境治理工程中的研究对象主要为废气、废水和废渣等，其有效治理均以“化学反应”为核心，涵盖了热化学、光化学、电化学、生物化学与绿色化学反应的方方面面，有时也用到各种组合的反应技术。

随着科学技术水平的发展和人民生活水平的提高，环境污染也在增加，特别是在发展中国家。环境污染问题越来越成为世界各个国家的共同课题之一。

由于人们对工业高度发达的负面影响预料不够，预防不利，导致了全球性的三大危机：资源短缺、环境污染、生态破坏。人类不断地向环境排放污染物质，但由于大气、水、土壤等的扩散、稀释、氧化还原、生物降解等作用，污染物质的浓度和毒性会自然降低，这种现象叫做环境自净。如果排放的物质超过了环境的自净能力，环境质量就会发生不良变化，危害人类健康和生存，这就发生了环境污染。环境污染会降低生物生产量，加剧环境破坏。

1.2.2.2 研究任务

环境反应工程的主要任务是研究化学污染物质在大气、水体、土壤等自然环境中的来源、化学特性、迁移转化过程及控制与治理的化学原理和技术方法。是以反应过程动力学为基础，将热力学、传递过程等化学反应工程的原理和方法与废物处理相结合，进行环境反应过程的开发、设计、优化和放大。其最终的任务就是揭示人类活动与自然生态之间的对立统一关系，探索环境演化的规律，研究环境污染综合防治的技术措施和管理措施。

反应工程通常以提高主反应物的转化率或产物的收率为主要目的，一般通过催化或非催化途径来实现研究（操作）目的。由于环境反应工程的研究（操作）对象大多为微量和难降解组分，所以环境反应工程一般通过催化途径来实现研究（操作）目的。主要研究任务包括以下几点。

（1）消除大气污染、温室效应气体和臭氧层消耗物质 大气中主要污染物有氮氧化物（ NO_x 和 N_2O ）、二氧化硫（ SO_2 ）、一氧化碳（ CO ）、二氧化碳（ CO_2 ）、甲烷（ CH_4 ）、氯氟烃（CFC）、非甲烷挥发性有机物（VOC）、羰基硫（OCS）等。除 CFC 外，上述气态污染物都可以经由天然源的自然排放过程和认为排放源。对于环境反应工程主要涉及认为排放源中相对集中的工业排放源。气态污染物的工业排放源又分为移动源如汽车尾气净化，以及固定源如发电厂、锅炉、垃圾焚烧排放等。

（2）减少能源转化过程中有害物质的产生 化石燃料燃烧过程中排放的 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 造成了大气污染，产生温室效应、酸雨、颗粒物和光化学烟雾等。其来源包括移动燃烧源和固定燃烧源，在这些有害物质的减少或净化就包含均相催化、非催化和多相催化反应过程。

（3）将废物转化为有用之物 利用丰富、廉价的有机废弃物，如纤维素等生物质资源生产燃料乙醇，有望替代传统的化石燃料，从而实现能源的再生和可持续发展。

要完成以上污染物减少、净化的任务,本书主要针对以下内容进行介绍:①建立污染控制过程的动力学模型和传质模型;②选择反应器形式以满足不同类型的反应特点和传质要求;③计算反应器大小,以满足一定的处理量和转化率的要求;④确定反应器的最佳操作条件,提高反应过程的经济效益;⑤研究反应器的动态特点,保证操作稳定和开、停车的顺利。

1.3 环境反应工程的研究方法

1.3.1 实验研究和建模

在环境反应工程的研究中,需研究环境污染物过去、现状和未来的全过程,及其在环境中的迁移、转化和累积的过程。物质的迁移、转化和累计的原理需要经过实验和模拟来了解。实验和模拟是有机结合进行,因为环境过程复杂的影响因素,模拟一般在一定的条件下或是在特定的环境中进行。

对工业反应过程的研究,主要采用数学模型方法,以及用数学的语言来表达过程各种变量之间的关系。根据问题复杂程度的不同和环境描述范围以及要求精度的不同,人们按照已有的认识程度所能写出的数学模型的形式简繁程度也不同。在环境反应工程中,数学建模包括以下内容:①动力学方程式;②物料衡算式;③热量衡算式;④动量衡算式;⑤参数计算式。对于复杂环境污染物过程的迁移、变化研究,在建立这些方程式时,需要经过实验才能解决的,特别是反应动力学方程式的建立和反应器中的传递现象规律的阐明,包括有关参数的测定和关联,往往是决定性的,它们是建立数学模型的关键。

由此可见,数学模型方法实质是将复杂的实际过程按等效性原则做出合理简化,使之易于数学描述。这种简化的来源在于对过程有深刻、本质的理解,其合理性需要实验的检验,其中引入的模型参数也需要由实验测定。

在环境反应工程研究中,实验是模型研究的基础,离开了实验,模型就如无源之水,无本之木。同样,模型的求解需要数学方法和计算技术支撑,环境工程的研究,即需要用现代的实验方法和装置提供准确可靠的数据,又需要运用有效的数学方法和计算技术,方能奏效。

工业规模的化学反应较之实验室规模要复杂得多,在实验室规模上影响不大的质量和热量传递因素,在工业规模可能起着主导作用。在工业反应器中既有化学反应过程,又有物理过程。物理过程与化学过程相互影响,相互渗透,有可能导致工业反应器内的反应结果与实验室规模大相径庭。

1.3.2 数值模拟和仿真

在废物处理过程中,由于污染物迁移变化的复杂,在这个过程中化学反应和物理过程并存。在过程放大中不可能同时满足化学相似和物理相似,在处理工业过程时不能再简单地运用相似放大的方法,必须采用新的研究方法。在化学工业中采用的数学模型方法同样在环境反应工程中成为一种基本的研究方法。

数学模型的建立有如图 1-2 所示三种途径。

对实际过程直接进行如实的数学描述是建立数学模型的一种方法,但在废物处理方面这种方法的应用极为有限。主要原因是由于流动的复杂和物质组成的复杂性,在反应器中进行的过程极其复杂,难以进行如实的数学描述。

反应工程领域普遍使用的方法是在深入研究过程的本质特征后,设法对复杂的实际过程进行必要的合理的简化,在此基础上重新勾画过程的物理图像,即建立物理模型,然后对此物理

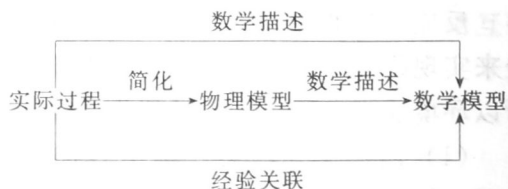


图 1-2 建立数学模型的三种途径

模型进行数学描述,得到过程中各参数和变量间的相互关系。

数学模型方法的核心是对实际过程进行合理的简化,这种简化是对过程物理本质的概括和抽象,通过简化勾画出的物理模型可能与实际过程偏差很大,但能反应实际过程某些方面的特征。我们所要求的仅仅是物理模型在某一方面或某几方面能以一定的逼近程度反映实际过程中变量间的相互关系。希望模型能在所有方面反映实际过程的特征是不现实的,即模型与实际过程间的等效性只能是局部的、有限的,而不可能是全面的,完全不失真的。

数学模型按处理问题的性质可分为化学动力学模型、流动模型、传递模型、宏观反应动力学模型。工业反应器中宏观反应动力学模型是化学动力学模型、流动模型及传递模型的综合,也是本书所要讨论的核心内容。

例如流体通过催化剂固定床层的流动,反应组分在催化剂表面进行的催化反应动力学模型,即本征动力学模型,是最基础的模型。此外,流体通过催化剂颗粒的绕流流动,不断地分流和汇合,复杂的集合边界内发生的随机的分流和汇合造成的实际反应速率与本征动力学的差异的宏观动力学模型。流体通过催化剂固定床层的流动至少会产生两个结果:一是造成不同时刻进入反应器的流体间的混合,即会产生一定程度的返混;二是由于流体与催化剂颗粒间的摩擦会造成一定的阻力,这些因素综合起来形成反应器或床层的宏观反应动力学。

数学模型的建立是通过实验研究得到的对于客观事物规律性的认识,并且在一定条件下进行合理简化的工作。不同的条件下其简化的内容是不相同的,各种简化模型是否失真,要通过不同规模的科学实验和生产实践去检验和考核,再对原有的模型进行修正,使之更为合理。

仿真是一种求解实际问题的方法。当问题有一定的复杂性时,可以先建立该问题的模型,并以模型为基础对问题进行分析。这一过程即被称为仿真。如果建立的是物理模型,如水利工程中的水坝模型、风洞实验中的飞机模型等,则建模及分析的过程称为物理仿真。如果建立的是数学模型,如大气污染物扩散模型、工业反应过程的模型等,则建模及分析的过程称为数字仿真。随着计算机及信息处理技术的发展,数字仿真技术显现出强劲的发展势头。仿真与试验是对立统一的。之所以要仿真,主要是因为进行试验很困难。例如试验需要高温、高压,条件苛刻难以实现;有的试验时间过长、费用较高;有的研究对象变量多,要求试验次数多等。特别是在废物处理方面污染因子多、成分复杂而微量使其过程试验研究繁杂。由于数字仿真是建立在数学模型的基础上,利用计算机技术,可以模拟各种苛刻的实验条件,可以在短时间内获得结果,可以研究包含几十甚至几百个变量的问题,因此相对于试验研究有很大的优越性。但是,仿真又不能完全替代试验。仿真模型中的参数,往往要通过试验来确定,仿真的结果毫无疑问也要通过试验来验证。将仿真与试验有机地结合在一起,是研究复杂系统的有效办法。仿真在环境工程领域还处于发展阶段,需大量的工作要做。

1.3.3 工程放大和优化

以往将实验室和小规模生产的研究成果推广到大型工业生产装置,要综合各方面的有关因素提出优化设计和操作方案,即“工程放大和优化”,难度比换热等物理过程大得多,需要经过一系列的中间试验,通过中间试验来考核不同规模的生产装置是否能达到小型试验所预期的效果。这不仅要消耗大量的人力、物力和财力,还需耗费大量的时间,对生产建设不利。如果没有掌握反应过程的规律,未能从分析反应器结构和各种参数对反应过程的影响中找到关键所在,即使小规模试验成功了,较大规模的生产试验可能还是会失败。因此,要尽可能地找到过程的基本规律,减少中试的次数和增加放大倍数。因此,人们在实践中不断总结出了相似放大法、经验放大法和数学模拟放大法。

生产装置以模型装置的某些参数按比例放大,称为相似放大法。由于工业反应装置中化学反应过程与流体流动过程、热量及质量传递交织在一起,而它们之间的关系又是非线性的,用

单一的相似放大法无法在反应器内保持物理过程与化学反应过程的同时满足相似，因而会顾此失彼导致失败。

经验放大法是按小型生产装置的经验计算或定额计算，即在单位时间内，在某些操作条件下，由一定的原料组成来生产规定质量和产量的产品。对于某些气-固相催化反应器，累积了多年的操作经验，可以采用经验放大法，如根据催化反应的空间速度放大。如果要求通过改变反应过程的操作条件和反应器的结构来改变反应器的设计，或者进一步优化反应器的操作方案，经验放大法是不适用的。

数学模拟放大法比传统的经验法能更好地反映反应过程的本质，可以增大放大倍数，缩短放大周期。用数学模拟可以研究反应过程中操作参数改变时反应装置的行为，从而达到操作优化。

图 1-3 为数学模型放大法的示意。用数学模拟放大法进行工程放大及寻求优化，能否精确地进行预测，取决于数学模型是否失真，也取决于过程中各种影响参数间的相互关系的复杂性。由于反应过程中存在许多复杂的因素，建立合适的数学模型并不是轻而易举的事。对于某些参数参数之间关系复杂的反应器，如垃圾焚烧的气-固流化床，待突破的技术瓶颈主要是多相流的速度场、浓度场和温度场的实验研究和模拟方法。要进行大型冷模试验研究和反应器的热模试验研究，并依靠测量技术的发展和开发新的测量仪器和探头，进一步检验和修正气-固流化床中诸多不同尺度“三传一反”规律，取得可靠的能反应过程实质的数学模型。装置投产后，还需从生产实践进一步验证数学模型。

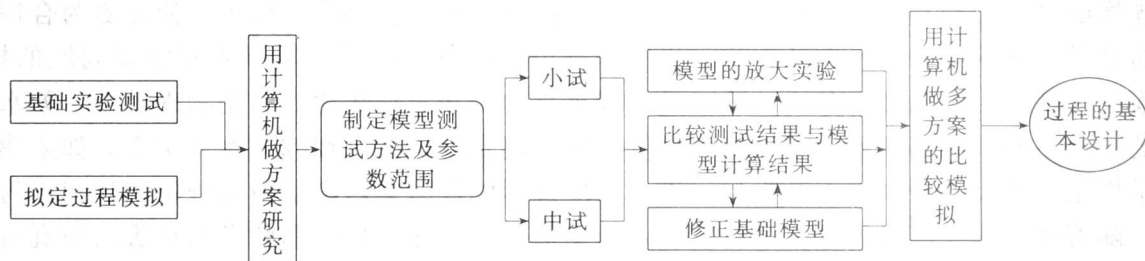


图 1-3 数学模型放大法示意

1.4 环境反应工程的重要作用

近年来，随着环境问题的日益突出，环境工程研究在各个领域也得以深入的发展，出现新的趋势。污染控制目前主要有两种模式：一种是传统的末端控制；另一种是污染预防和清洁生产。环境工程过去主要是围绕终端污染控制模式进行研究，应该说它对发展控制污染技术和治理环境污染产生了积极的作用。但这种模式只能减少污染物排放而不能阻止它发生。

20 世纪 80 年代后人们对污染预防和清洁生产的认识逐步提高，今后废物处理的趋势将是以污染的全过程模式控制逐步代替终端治理模式，即通过改变产品设计和生产工艺路线使不生成有害中间物和副产品，实现废物或排放物的内部再循环，达到污染最小化和节约资源、能源的目的。这正是环境反应工程所关注的从原料路线、生产方法、流程设置、生产规模及有关原料组成、转化率、选择性等方面的确定和优选所关注的，新兴环境反应工程必须与工艺相结合，减少甚至消除污染的根源。这给末端控制的大气污染控制、水污染控制、固体废物污染控制及资源化研究带来了新的革命，采用清洁生产技术，使原材料最大限度地转化为产品，能源得到有效利用，废物的排放最小化；采用无污染、少污染、低噪声、节省原料和能源的高技术装备，代替严重污染环境、浪费资源、能源的陈旧设备；采用合理的产品设计，发展换代型的对环境无污染、少污染的新产品。在这些过程中环境反应工程的作用显得越来越重要。

2 环境反应工程基本原理

工业反应过程的开发和反应器的设计、操作及控制均是以正确地把握所研究的特征反应体系的基本特征为基础。一个反应体系的主要特征至少包括以下三个方面：①化学计量学；②化学热力学；③反应动力学。现有的化学反应工程类的著作都对反应体系的基本特征基础理论和研究方法有很好的描述，环境反应工程的理论基础和研究方法仍然以这些内容为体系的基础。本章将对上述三个方面的基础理论和研究方法进行简要描述。

2.1 反应体系的化学计量分析

在化学反应过程中，反应物系中各组分量的变化必定服从一定的化学计量关系。这不仅是进行反应器物料衡算的基础，而且对确定反应器的进料配比、产物组成，以至工艺流程的安排，也可能具有重要意义。

例如，以煤（或焦炭）为原料制造甲醇时，需先用水蒸气和氧气使煤气化，制得合成气。通过化学计量学分析可知，在无剩余反应物和热平衡的条件下，随进料配比的不断，合成气中氢气摩尔分数的变化范围为 31.4%（ CO_2 摩尔分数为零）~60.9%（ CO 摩尔分数为零）。而甲醇合成反应的化学计量学分析则要求合成气中 H_2 与 CO 和 CO_2 摩尔分数之比满足

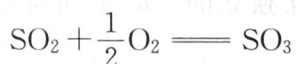
$$\frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} + 1.5x_{\text{CO}_2}} = 2 \sim 2.05$$

式中， x 表示摩尔分数。由上述两个反应过程的化学计量学分析可知，以煤为原料制造甲醇时，气化所得的合成气中 CO 、 CO_2 必定是过量的。因此，在这一生产过程中，必须设置脱碳（ CO_2 ）工序。

对只存在单一反应的体系，化学计量学分析可直接应用倍比定律。而对存在多个反应的体系，问题要复杂得多，必须借助下面介绍的以线性代数为基础的方法。

2.1.1 化学计量方程

化学计量方程表示化学反应过程中各组分消耗或生产量之间的比例关系。如二氧化硫氧化反应的化学计量方程为



表示转化 1mol 的 SO_2 ，生成 1mol 的 SO_3 ，消耗 0.5mol 的 O_2 。

对一般情况，设在一反应体系中，存在 n 个反应组分 A_1 、 A_2 、 $\dots$ 、 A_n ，它们之间进行一个化学反应，根据质量衡算原理，反应物消失的质量必定等于反应物生成的质量，其化学计量方程可用如下通式表示：

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_n A_n = 0 \quad (2-1)$$

或

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (2-2)$$

式中， ν_i 为组分 A_i 的化学计量系数，对反应物 ν_i 取负值，对反应产物 ν_i 取正值。例如，对二