

摘要

本文采用前人研究制备的高活性吸收剂,在固定床试验中研究了影响三氯苯去除效率的若干因素,并进行了理论推导和验证。在最佳试验条件下,前12min内的去除效率保持在60%以上,前10min内最大平均去除效率为81.71%,每克吸收剂的最大处理能力约为0.111mg。采用气相色谱/质谱(GC/MS)对反应后吸收剂中中间产物进行了监测,通过初步反应机理研究,证实三氯苯在高活性吸收剂的作用下发生了化学反应,主要的中间产物是2,6-重(1,1-二甲基)-4-甲基-苯酚,最终产物为CO₂和H₂O,未检测到二恶英类物质,表明高活性吸收剂表面的碱性物质吸收了三氯苯降解产生的氯元素,阻断由其生成二恶英类物质的路径。

关键词:高活性吸收剂,三氯苯,二恶英,反应机理

ABSTRACT

The removal and influencing factors of trichlorobenzene by highly reactive absorbent were studied in fixed bed, which any person processed and researched, the theory of this was also deduced and verified. In the optimum conditions of trichlorobenzene removal, the removal efficiency is up 60% in the first 10 min, the max removal efficiency 81.71% in first 10 min, and the max removal weigh is 0.111mg by per absorbent. Residual major intermediate products in the reacted absorbent ware detected by GC/MS, preliminary reaction mechanism suggested that some chemical reaction had happened. 2,6-Bis-[1,1-Dimethylethyl]-4-methyl-Phenol is the major intermediate product in the reaction, CO₂ and H₂O are eventual products; PCDD/Fs are not detected out by GC/MS, this maybe the formation routs ware blocked off by the highly reactive absorbent which absorbing Cl decomposed from trichlorobenzene.

Zhang Yu-Hai (Environmental Engineering)

Directed by prof. Zhao Yi

KEY WORDS: Highly reactive absorbent, trichlorobenzene, Dioxins; Reaction mechanism

第一章 引言

1.1 城市生活垃圾现状分析及处理技术

1.1.1 城市生活垃圾现状分析

环境问题是实行可持续发展战略的重要内容。城市环境问题主要是指的大气、水、噪声和垃圾污染。随着经济的发展,城市规模扩大和人口增多,城市生活垃圾产量剧增,带来一系列问题,如占用土地,造成土壤污染、水污染、大气污染和生态环境问题,以及由此引起的严重社会问题和经济问题。2005年,我国固体废物累计堆存量已达80亿t,其中城市垃圾累计堆存量达60多亿吨,占用和损毁土地200万亩以上,有200多个城市陷入垃圾包围之中。如果按照城市每个居民日均产生0.8~1.2kg垃圾计算,我国城市垃圾年产生量约为1.5亿吨,而且以每年8%~10%的比率在增加。另据建设部统计:2002年,660个建制市生活垃圾产生量1.36亿吨,生活垃圾“围城”现象十分严重;660个建制市以外的县城、建制镇年产生生活垃圾约3600万吨。目前统计的2005年全国城市生活垃圾集中处理率达到52%指出,从有关部门的调查数据看,实际上无害化处理率大约只有35%。全国还有近一半的城市生活垃圾没有经过有效处理,即使集中处理的,也还有15%左右远未达到无害化处理的标准^[1-2]。

另外,由于人们生活水平不断提高和高分子合成材料、干电池及各种印刷品、塑料制品、包装物的大量使用,生活垃圾成分变得更加复杂,污染环境的程度也继续增加,城市生活垃圾处理处置法与消纳减容的矛盾日益突出,垃圾以成为破坏环境的重要因素之一。

1.1.2 城市生活垃圾的处理方法及其比较

为了减少城市生活垃圾对环境的污染和对社会发展的负面影响,以实现垃圾无害化、减量化和资源化,常采用的处理方法有以下几种。

(一) 卫生填埋

卫生填埋是将固体废物在选定的适当场所,堆埋达到一定厚度后,加上覆盖材料,让其经过相当长时间的物理、化学和生物作用,达到稳定。该方法虽然简单易行、投资省、处理量大,但其缺点是占地面积大,二次污染严重,需

对因发酵产生的甲烷气体进行收集控制。

陆地填埋方主要的问题是要对垃圾渗滤液的收集控制。渗滤液中含有大量的病原微生物、重金属物质，还包含大量的酸性或碱性成分。这些成分对垃圾填埋场的渗滤液收集系统造成严重的腐蚀，如将其经混入城市污水会增加污水处理厂的运行负荷和处理效率。同时渗滤液中的有毒有害物质也可能会渗入地下水体中，造成更为隐蔽的污染，填埋场附近地下水中氨氮超标现象普遍，超标率为 38.3%，超标倍数在 0.1~583，呼和浩特市填埋场地下水中汞的含量竟然超出标准值的 3 倍^[1]。另据中国环境监测总站 2001 年对各类垃圾处理场 345 座调查表明，我国垃圾填埋场已经普遍发生渗漏。几乎所有垃圾填埋场排放的污染物，均未达到国家有关污染控制标准。

（二）堆肥技术

截止到 2003 年，我国有垃圾堆肥厂 21 座。垃圾堆肥是利用微生物分解垃圾有机成分的生物化学过程。在此反应过程中，有机物、氧气和细菌相互作用析出 CO₂、H₂O 和热能，同时生产腐殖质。体积也因此缩小为原来的 50%~70%，很大程度地实现了垃圾减量化。同时，堆肥处理过的城市生活垃圾，作为肥料施于农田，实现了垃圾资源化。

但是由于垃圾分类不彻底等原因，致使多种病原微生物、重金属，以及其它有害物质随堆肥进入土壤。最终通过食物进入动物和人类体内，以更隐蔽的方式危害着居民的身体健康。中国环境监测总站对我国 10 个城市生活垃圾堆肥厂的监测发现，在二次发酵垃圾的污染物中，汞、铅、铬、砷的含量较高，其中有一个城市生活垃圾堆肥厂的污染物中铅的含量超过《生活垃圾填埋厂污染控制标准》规定值的 2.14 倍。

（三）垃圾焚烧技术

相对于其他处理技术，垃圾焚烧是最贴近垃圾处置的无害化、减量化、资源化三原则。其优点为：厂房占地少，有利于节约土地资源；垃圾的减容减量化程度高，减容 90%，减重 80%；垃圾处理彻底，二次污染危害小；设备运行全天候全封闭，文明程度高；焚烧炉的适用范围很广，能处理多种垃圾，且大多数焚烧技术不需对垃圾进行预处理；垃圾焚烧的余热可产生蒸汽用于发电、供热，节约能源。

另外，资源回收利用效益相当可观，按发热值比较，我国每年产生的 1.5

亿吨城市垃圾约相当于 3000 万吨标准煤，约为目前全国标煤年产量的 2%，并且可以进行无限期的开发。垃圾处理技术中最为经济有效的办法，就是垃圾焚烧发电^[3]。

(四)垃圾无害化处理技术

该技术是近十几年才发展起来的，它是综合前三种方法的优点的基础上形成的。首先将生活垃圾进行分选，将塑料、废纸、金属等回收利用，有机物经过厌氧发酵制肥还田；产生的沼气回收利用，无机物填埋，无用的有机物焚烧，从而达到无害化和资源化的目的。虽然此种方法造成的二次污染较小，但前期投资巨大，要求技术含量，同时减容能力有限。

1.2 城市生活垃圾焚烧烟气污染物控制的必要性

1.2.1 城市生活垃圾焚烧烟气污染物排放

发达国家垃圾焚烧发电占垃圾无害化处理的比例已普遍超过 80%，垃圾发电在这些国家已是成熟的产业并进入了产业化、市场化的成熟期^[4]，我国已进入垃圾焚烧发电的迅速发展期。我国垃圾焚烧发电厂增加迅速，到 2001 年 7 月，我国城市垃圾焚烧厂仅有 20 座。到 2003 年生活垃圾焚烧厂已增加到 47 座，年处理能力为 371 万 t，2002~2005 年仅珠江三角洲地区新增垃圾焚烧电厂就有 4 座，新增处理能力 4100t/day^[5]。

然而垃圾焚烧处理存在着严重的二次污染问题，我国城市生活垃圾焚烧处理在运行的可靠性、焚烧温度控制和垃圾燃尽程度、自动化程度等方面均有不足之处，尤其是烟气净化和热能回收利用局势相对落后。中国环境监测总站对 12 个垃圾焚烧厂的调查显示：未经任何处理的排放废气中的烟尘、排烟黑度、一氧化碳、二氧化硫等污染物严重超标，具体统计数据见表 1-1^[6]。由表 1 可以看出：只有两个垃圾焚烧厂的废气排放达到国家标准，其余 10 个垃圾焚烧厂均有部分指标不达标，特别是福建莆田垃圾焚烧厂无废气处理系统，所测项目均严重超标；75% 的焚烧厂排放废气中的二恶英类物质严重超标，其超标倍数在 10~99；根据联合国环境署提供的标准计算^[7]，如果将全国每年产生垃圾的 1/3 有效用于发电，其燃烧产生的二恶英总量为 21.6g TEQ/year，如果垃圾堆存量的 1/3 有效用于发电，则总共排放高达 1296g TEQ 的二恶英。而此标准考虑垃圾焚烧厂有烟气净化系统并运行良好的前提下估算的，所以可以估计我国因垃圾焚烧排放的二恶英将大于此值。

表 1-1 我国部分城市垃圾焚烧厂排放废气的调查监测结果

行 政 区	焚烧厂名称	烟气黑 度 (林 格 曼 级)	烟尘 mg/m ³	CO mg/m ³	SO ₂ mg/m ³	二恶英 ngTEQ/m ³
北京	首都机场焚烧厂	<1	37	14	8.2	-
	昌平区垃圾综合处理厂	<1	64	131	13	11.8
重庆	观山垃圾焚烧厂	1	939	68	215	>100
江苏	常州环卫综合厂	<1	59	26	77	-
	溧阳垃圾处理厂	<1	200	-	207	-
浙江	杭州市余杭锦江环保源 公司	1	176	-	-	-
	温州市东庄垃圾发电厂	<1	72	78	196	0.54
福建	莆田垃圾发电厂	>2	1968	1350	14414	-
四川	内江市垃圾处理厂	-	103	-	190	-
	攀枝花市炳草岗垃圾处 理厂	-	116	-	72	-
	德阳市桂阳乡垃圾焚烧 炉	2	1051	14	99	>100
云南	玉溪市清洁中心	1	1839	524	115	-
评价标准		1	80	150	260	1.0
总 计	总超标率/%	20	66.7	25	9	75
	超标倍数	1	0.3~23.5	0.6~0.8	54.5	10~99

1.2.2 二恶英的性质及其危害

二恶英(Dioxins, 简称 DXN), 是多氯二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo—p—dioxin, 简称 PCDDs)和多氯二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofuran, 简称 PCDFs)两类近似平面状芳香族杂环化合物的统称。PCDD/Fs 分子中苯环上的氯原子取代数目不同而各有 8 类同系物, 每类同系物又随着氯原子取代位置的不同而存在众多的异构体, 其中 PCDD 有 75 个异构体、PCDF 有 135 个异构体。PCDD/Fs 在标准状态下一般呈白色固体, 熔点约为 303~305℃, 当温度达到 705℃以上时开始分解; 极难溶于水, 但却有很强的脂溶性, 容易在生物体内积累, 而且难以排出, 在生物链中具有极强的富集作用; 在酸、碱溶液以及环境中性质稳定, 平均在环境中的半衰期约为 9 年。另外, 二恶英的蒸汽压很低, 一般随取代氯原子数目的增加而降低, 在大气环境中超过 80% 的 PCDD/Fs 分布在大气颗粒物中^[7], 而且高氯异构体更易在颗粒物表面凝结^[9]。

PCDD/Fs 的毒性很强, 其毒性与氯原子取代的 8 个位置有关, 2, 3, 7, 8 四个共平面取代位置均有氯原子的 PCDD/Fs, 即 6 种 PCDDs 和 11 种 PCDFs 是有毒的, 其中以 2,3,7,8 四氯二苯并恶英(2,3,7,8-TCDD)的毒性最强, 也是目前人类发现的毒性最强的物质, 其毒性相当于氰化钾的 1000 倍。PCDD/Fs 对人体的影响是多方面的, 虽然在长期、低暴露剂量下, PCDD/Fs 的致癌机理乃是不清楚的, 但是此类化合物影响儿童神经系统发育、改变新生儿性别比等^[10-11]。鉴于 PCDD/Fs 严重的危害性, 世界一些国家和组织对其允许摄入量进行了评估, 如世界卫生组织公布的允许摄入量为 1~4 pg TCDD 或 TEQ/kg-day 或 70 pg TCDD 或 TEQ/kg·month^[12]。

鉴于垃圾焚烧烟气污染物的危害, 特别是二恶英污染问题的严重性, 对其进行污染控制是非常必要的, 而实践证明某些传统烟气净化系统是可以减少二恶英的排放。例如某垃圾焚烧发电厂烟气在经半干法喷雾+活性炭喷射+滤袋除尘器处理工艺后, 烟气排放已达到《生活垃圾焚烧污染控制标准》, 烟气污染物具体数据见表 1-2^[13]

表 1-2 某垃圾焚烧电厂烟气污染物排放检测值

项目	数值含义	检测结果	国家标准
烟尘 (mg/m ³)	测定均值	8.84	80
烟气黑度(林格曼黑度, 级)	测定值	<1	1

CO(mg/m ³)	小时均值	49	150
NO _x (mg/m ³)	小时均值	258	400
SO ₂ (mg/m ³)	小时均值	52.3	260
HCl(mg/m ³)	小时均值	49.8	75
Hg(mg/m ³)	测定均值	0.059	0.2
Cd(mg/m ³)	测定均值	0.007	0.1
Pb(mg/m ³)	测定均值	0.374	1.6
二恶英(mg/m ³)	测定均值	0.13	1.0

1.3 二恶英的生成机理及影响因素

1.3.1 二恶英的生成机理

由于 PCDD/Fs 反应机理的复杂性和众多复杂的影响因素、以及检测方法的限制，目前 PCDD/Fs 的生成机理乃没有完全研究清楚，目前几种被接受的 PCDD/Fs 生成机理主要有：直接释放机理、从头合成(De novo)反应机理、前驱物合成机理、高温气相反应机理。合成反应机理被广大学者认为是 PCDD/Fs 的主要生成途径，其次为前驱物合成机理，而直接释放则是最为次要的生成途径。从反应发生的位置上看，表面催化是 PCDD/Fs 生成的主要途径^[14]。

1.3.2 二恶英生成的影响因素

影响 PCDD/Fs 生成的因素是极为复杂的，主要有炭源、氯源、温度、催化剂和飞灰、氧源等。

(一) 碳源的影响

未完全燃烧的有机物即有机碳和 CO 的存在是 PCDD/Fs 生成的前提条件，飞灰中含碳量的增加可导致 PCDD/Fs 生成的增加。有机碳分子参与从头合成反应和前驱物生成的反应，在飞灰表面的催化作用下，通过氯化、氧化分解及重新排列，形成不同类型的 PCDD/Fs。五氯酚 (PCP) 是生成二恶英的重要前驱物^[15]，可以在飞灰表面的催化反应生成大量 PCDD/Fs，且主要以气态的形式存在。

(二) 氯源的影响

氯元素的存在是 PCDD/Fs 生成反应必要条件, 并对 PCDD/Fs 生成过程有非常重要的影响。Cl₂ 是最为主要的氯源, 随着 Cl₂ 浓度的增大, PCDD/Fs 生成量会明显增加 (特别是当燃料含氯在 2.1% 以上时影响效果更为明显), HCl 则是通过金属催化的 Deacon 反应生成 Cl₂, 进而间接影响 PCDD/Fs 的生成。然而, 有研究表明^[16]: 当 SO₂ 存在时, SO₂ 可以和 Cl₂ 等反应重新生成 HCl, 减少了有机物的氯化作用, 进而抑制 PCDD/Fs 的生成。

(三) 温度

温度是影响 PCDD/Fs 生成的重要影响因素, 由于 PCDD/Fs 的相关反应都是动态可逆的, 当 PCDD/Fs 净生成速率最大时, 其反应温度就称为 PCDD/Fs 最佳生成温度。一般以为二恶英的生成的温度范围是 250~500℃, 最佳生成温度范围是 300~450℃, 相对于 400℃ 二恶英的生成量与温度的关系如图 1-1^[17]所示。

(四) 催化剂和飞灰的影响

烟气中的飞灰具有较大的比表面积, 有着很强的吸附能力, 几乎能吸附所有的气态、固态污染物, 能为 PCDD/Fs 的生成提供必要的反应物质和条件, 所以 PCDD/Fs 前驱物的多相表面催化合成反应和 De-novo 反应能在飞灰表面很容易的进行。

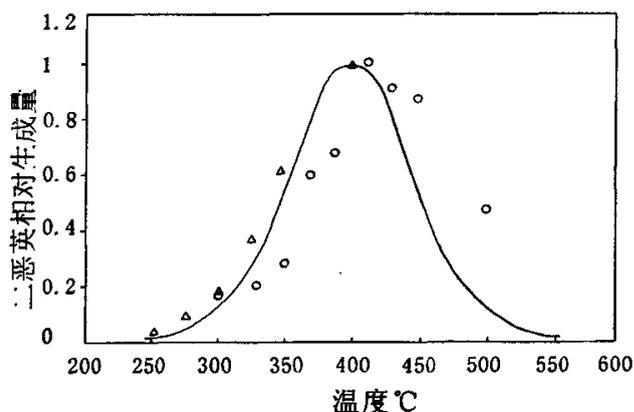


图 1-1 相对于 400℃ 的二恶英生成量

由于 PCDD/Fs 生成反应的复杂性, 其反应速率通常是非常缓慢的, 在有限的时间内不会有大量的 PCDD/Fs 生成。然而, 烟气飞灰中常常含有各种对 PCDD/Fs 具有催化作用重金属 (如 Cu、Fe 等), 加速了 PCDD/Fs 生成反应速率,

因而能够在较短的时间内生成大量的 PCDD/Fs。

(五) 氧

氧对 PCDD/Fs 生成的影响较为复杂。一方面，氧是 PCDD/Fs 的组成元素，也是 De novo 反应的必要条件，在缺氧的条件下，PCDD/Fs 生成量会减少，随着氧浓度的升高，PCDD/Fs 的生成量一般也会升高；另一方面，由于 PCDD/Fs 的生成与燃烧效率有直接的关系，氧浓度的升高会提高燃烧效率，可减少 PICs 的浓度，进而减少 PCDD/Fs 的生成。

另外，如水分、停留时间等因素也对 PCDD/Fs 的生成有影响。燃料中所含的水分一方面可以作为附加氧源、提供氢氧自由基等促进 PCDD/Fs 的生成；另一方面则通过在飞灰表面与前驱物的吸附竞争和改变 Deacon 反应平衡来抑制 PCDD/Fs 的形成。燃烧停留时间越长，燃料燃烧就越充分，PCDD/Fs 越不易生成，然而烟气在 250~450℃ 温度范围内停留时间越长，PCDD/Fs 的生成量反而会大量增加。

1.4. PCDD/Fs 的排放及其污染源

PCDD/Fs 广泛存在于自然界中，即使偏远的生态系统中 PCDD/Fs 的浓度都很高。然而，与其他工业污染物不同，PCDD/Fs 不是人们为了某种目的而生产的，从未人为地大量合成、生产和应用过，它只是众多工业处理和制造过程的副产物。据统计，工业燃烧过程是 PCDD/Fs 形成和释放进入环境的主要人为途径，其次是各种氯代芳香族化合物的生产、使用及处理过程；森林火灾、火山爆发等各种自然过程则是 PCDD/Fs 的形成和释放的来源。上世纪九十年代初世界范围大气中 PCDD/Fs 的排放情况见表 1-3^[18]。

表 1-3 世界范围大气中二恶英的来源 (kg TEQ/year)

来源	排放量	波动范围
城市废弃物焚烧	1130	680~1158
粘合剂及危险废弃物焚烧	680	400~900
金属生产	350	210~490
粘合剂 (非燃危险品)	320	190~450
医院废弃物焚烧	84	49~119

铜再生循环利用	78	47~109
含铅汽油燃烧	11	6~16
不含铅汽油燃烧	1	0.6~1.4
合计	3000	2400~3600

1.4.1 PCDD/Fs 的污染源

由表 1-3 可以看出,在世界范围内主要的 PCDD/Fs 污染源是城市废弃物焚烧(约占排放总量的 37.7%),其次是粘合剂及危险废弃物焚烧(约占排放总量的 22.7%),而金属生产和粘合剂(非燃危险品)的贡献也较大,它们分别占排放总量的 11.7%和 10.7%。由于世界经济发展程度不同,各个地区内 PCDD/Fs 污染源的相对重要程度是不同的。在日本,城市垃圾焚烧所排放的 PCDD/Fs 占其排放总量的 85%左右,其次是有害物质焚烧(占排放总量的 7.5%)和钢铁企业(占排放总量的 4.1%); U. Quaß 等^[19,20]认为 1997 年时,城市垃圾焚烧是欧洲大气中 PCDD/Fs 的主要来源(占排放总量的 29.1%),紧接着是烧结工厂(占排放总量的 20.3%),而生活木材燃烧(占排放总量的 17%)和医疗垃圾焚烧(占排放总量的 14.7%)也是较为重要的大气污染源,并且还认为由于城市垃圾焚烧烟气排放控制技术的实施,铁矿烧结将可能是主要 PCDD/Fs 的污染源; S. M. Hays 等认为美国在 1995 年时,城市垃圾和医疗垃圾焚烧是 PCDD/Fs 最大的污染源,占当年 PCDD/Fs 排放总量的 65%,其他主要污染源依次是水泥窑、自然火灾和铜再生熔炼。目前我国还没有这方面的统计文献。

1.4.2 PCDD/Fs 的排放量及其排放趋势

全球主要 PCDD/Fs 污染源向大气环境中排放的 PCDD/Fs 总量为 3000kg TEQ/year,波动范围为 2400~3600kg TEQ/year。日本主要 PCDD/Fs 污染源的年排放量在 3940~8405g TEQ 之间;欧洲在 1997 年主要 PCDD/Fs 污染源向大气的排放量为 5545g TEQ,估计 2005 年 PCDD/Fs 污染源向大气的排放总量在 1963~3752g TEQ 之间。美国的垃圾焚烧锅炉在 1995 年向大气排放的 PCDD/Fs 的量为 637g TEQ^[21],主要 PCDD/Fs 污染源的排放量为 3300 g TEQ。另外,在大气中五氯酚(PCP)的光合作用也是 PCDD/Fs 的重要来源^[22],据陈彤等(2004)估算我国由于使用 PCP 及其钠盐,造成每年向环境中释放 PCDD/Fs 约 240 kg(按

年用量万吨计算)。

随着人们对 PCDD/Fs 污染问题的重视程度的提高,许多国家都对 PCDD/Fs 采取了控制措施。由于排放控制技术在美国和欧洲的实施,PCDD/Fs 的排放量以每年约 10% 的速度减少^[23],近三十年来全球 PCDD/Fs 的排放总量也呈逐渐降低的趋势,而且据估计这种趋势还会持续下去。U. Quaß 等研究得出的铁矿烧结、城市固体垃圾焚烧炉等 PCDD/Fs 污染源的排放数据呈现逐渐降低的趋势。

我国计划在未来 10 年内垃圾处理总量的 3% 采用焚烧方式。然而通常垃圾焚烧的飞灰和尾气中都含有 PCDD/Fs, 如对一个年处理能力 3000 万 t 的垃圾焚烧装置而言,其飞灰产生量每年约 10 万 t, PCDD/Fs 产生量每年约 13g TEQ。可以预料,随着垃圾焚烧比例的加大,由此产生的 PCDD/Fs 污染问题将更加严重^[8]。

1.5. PCDD/Fs 控制措施

PCDD/Fs 控制措施包括生成前控制,生成过程控制和生成后控制(即烟气净化技术)。

1.5.1 生成前控制与生成过程控制

一般认为 PCDD/Fs 的生成浓度与反应物中氯的含量密切相关,因此在焚烧前对固体废弃物进行分类、加工处理,降低固废中的氯含量将会降低 PCDD/Fs 的生成几率和浓度;对炼钢电炉所废钢原料进行预处理,除去通常带有的有机化合物的涂层和油类,也可降低在预热炉内预热和电炉内熔炼时产生的烟气中的 PCDD/Fs 含量。

由于任何化学反应都有各自的反应条件,有效控制化学反应条件不仅能控制反应速率,而且能控制反应产物的生成量。因此,控制燃烧条件可有效的减少 PCDD/Fs 的生成,一些常见的燃烧过程优化,如温度条件控制、供氧条件控制以及投加添加剂等都是基于此原理。

① 温度条件控制

维持高温燃烧,缩短烟气降温过程中处于 250~500℃ 温度域的时间,控制排烟温度在 250℃ 以下,可有效防止 PCDD/Fs 的生成。

② 供氧条件控制

优化过剩空气系数、调整一、二次风的布置和分配，使烟气和空气均匀混和，达到完全燃烧，保证较高的燃烧效率，可降低 CO 的浓度以及飞灰中的残碳量和不完全燃烧的前驱物的含量，进而可抑制 PCDD/Fs 的生成。

③投加添加剂

投加添加剂可以从三个方面抑制 PCDD/Fs 的生成，加入的碱性添加剂可改变飞灰表面的酸性以吸收氯等来阻止 PCDD/Fs 的生成；一些添加剂和催化剂反应，通过降低催化剂的催化活性来延缓 PCDD/Fs 的生成；添加剂和二恶英的前驱物反应，通过防止前驱物的氯化来抑制 PCDD/Fs 的生成，固体废弃物和高硫煤混燃也是基于此机理，各种二恶英添加剂的抑制效果见表 1-4。

表 1-4 各种二恶英添加剂的抑制效果^[24]

配料方式	PCDD 减少率 (%)	配料方式	PCDD 减少率 (%)
2-氨基酞酶*	99.7	三乙醇胺*	99.6
尿素*	91.8	噻啉*	86
硫酸氨*	72	100ul 噻吩注入飞灰	100
2wt%CaO 和飞灰混和	85	1wt% 乙二醇溶液注入飞灰	63
7ml 二硫化碳	100		

注：*1.6wt.%以溶液形式注入飞灰

1.5.2 烟气净化技术

1.5.2.1 常见的 PCDD/Fs 烟气净化技术

表 1-5 不同工艺组合的二恶英去除效率

工艺组合	进气温度℃	去除效率%	备注
EP+W B	—	-147	M.B. Chang 等 ^[25]
Cylone +DSI +BF	—	5.88	M.B. Chang 等 活性炭喷入 100kg/day 活性炭喷入 115kg/day
	—	87.6	
	—	91.3	
ACI+E P	155~243	67.6~95.4	K. Sam-Cwan ^[26] 等
SDA+ BF	—	97.7~98.9	K. Sam-Cwan 等 每小时喷入混有 3~5kg 活性炭的石灰 喷入石灰、另以 2.5~5kg/h 的速度喷入活 性炭 以 40~60kg/h 的速度喷入 sorbalit 吸收剂
	140	98.9	
	160	98.5	
	160	97.7	
WB	—	-24.7	K. Sam-Cwan 等 洗涤液中含有 4000ppm (重量比) 的活 性炭 洗涤液中含有 14300ppm (重量比) 的活 性炭 洗涤液中含有 18300ppm (重量比) 的活 性炭
	—	-44.3	
	—	67.5	
	—	82.5	
CB/F		>94.7	J.J. Cudahy 等 ^[27]

由于 PCDD/Fs 化学性质稳定，烟气中浓度很小，通常为 ng TEQ/Nm³ 的数量级，而且只有不到 15% 的 PCDD/Fs 吸附在颗粒物表面。因此，单一烟气净化工艺很难达到越来越严格的 PCDD/Fs 排放标准，而几种烟气净化工艺则能达到较好的去除效率。常见的工艺及其组合有：

- 1) 静电除尘器 (EP) + 湿式洗涤器 (WB);
- 2) 旋风除尘器 (Cylone) + 干式石灰吸收剂喷射系统(DSI)+ 袋式除尘器 (BF);
- 3) 活性炭喷射系统(ACI)+ 静电除尘器(EP);
- 4) 喷雾干燥吸收塔(SDA)+ 袋式除尘器(BF);
- 5) 湿式洗涤器(WB)+ 活性炭(AC);
- 6) 活性炭滤床或滤布 (Carbon bed/filter、 CB/F)。

由表 1-5 可以看出, 不同的工艺组合之间的去除效果相差较大。具体来说, 静电除尘器和湿式洗涤器不仅对 PCDD/Fs 没有去除效果, 反而是 PCDD/Fs 的排放浓度大量提高。这是因为静电除尘器的操作温度恰处于 De novo 反应温度范围内, 而灰尘粒径分布、烟气停留时间和高压环境也对 PCDD/Fs 在飞灰表面的浓度有影响; 由于洗涤液多次循环后, 洗涤液中 PCDD/Fs 的含量远大于烟气中 PCDD/Fs 的浓度, 使得洗涤液成为湿式洗涤器中 PCDD/Fs 潜在的污染源。只有活性炭滤床或滤布在单独使用时, PCDD/Fs 的去除效率在 94.5% 以上; 其他工艺组合也只有以不同的方式与活性炭联用时, PCDD/Fs 的去除效率才会大大提高, 如 cyclone+DSI+BF 的 PCDD/Fs 去除效率只有 5.88%, 而在活性炭喷入后去除效率则在 87.6% 以上。由此可以得出, 在常见的 PCDD/Fs 去除工艺组合中, 对 PCDD/Fs 去除起重要作用的是活性炭的吸附作用; 从抑制 PCDD/Fs 生成的观点考虑, 为了达到很好的 PCDD/Fs 去除效果, 最好不采用静电除尘器^[28]。

然而, 虽然这些采用活性炭的烟气净化组合减少了向大气排放 PCDD/Fs 的量, 但却使得向环境中排放的 PCDD/Fs 总量增加。这是因为, 活性炭的加入而带来的额外碳源和催化剂 (活性炭中含有的 CuCl_2 、 FeCl_2 等) 造成了更多的 PCDD/Fs 生成, 是没有采用活性炭的烟气净化系统的 1.8~1.95 倍。因此, 为了减少 PCDD/Fs 的排放总量, 需要增加其他 PCDD/Fs 控制手段, 如在活性炭后加入碱性物质或对飞灰进行高温溶化处理等。

1.5.2.2 PCDD/Fs 的催化分解

大量的研究和现场检测表明: 用于商业的 NO_x 催化剂对 PCDD/Fs 的催化分解有促进作用, 因此, 可以用分解 NO_x 的选择性催化还原剂装置去除烟气中的 PCDD/Fs, 目前研究较多的是 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 催化剂。选择性催化还原剂(SCR)

对二恶英的分解效率见表 1-6^[29]。

表 1-6 选择性催化还原剂(SCR)对二恶英的分解效率

催化剂	反应器温度/℃	空间速度/h	去除效率/%
SCR DeNO _x	300	-	61.8
铂	300~400	20000	66.7
SCR DeNO _x	200	-	85.3
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	150	8000	99.9
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	210	-	90
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	230	40000	99.9
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	280	-	97
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂	300	5000	>98
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ ^a	240~320	7000~8000	95~99
V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ ^b	196~315	-	20.8~96.5

注：a 数据来源于吴西宁等^[30]；b 数据来源于 K. Sam-Cwan 等。

由表 1-6 可以看出，反应器温度较低时，催化还原设备可达到较好的 PCDD/Fs 分解效率。不同催化剂的分解效率不同，即使同一种催化剂的去除效率也有很大的变化范围，这可能与催化剂本身的催化性能、催化剂生产条件、PCDD/Fs 的初始浓度以及催化还原装置的运行条件有关。另外，SCR 系统对 PCDD/Fs 异构体分解效果不同，但都对四取代氯到八取代氯的 PCDD/Fs 同系物都有降解作用。Chang 等^[31]研究认为，SCR 系统对 PCDF 的去除效率（97.1~99.8%）大于对 PCDD 的去除效率（96.5~99.3%）；SCR 系统能有效的分解气相中的 PCDD/Fs，且分解作用大于对颗粒相中 PCDD/Fs 的分解作用，并且对颗粒相中的 PCDD/Fs 分解作用则随取代氯数目的增多而降低。R. Weber 等^[32]研究了温度对 PCDD/Fs 降解效率的影响，具体见图 1-2。总之，与活性炭吸附系统对 PCDD/Fs 的简单相转移相比，SCR 系统降解了气相中的 PCDD/Fs，且 PCDD/Fs

的排放总量也没有增加。

1.5.2.3 紫外光(UV)光解

PCDD/Fs 吸收太阳光的近紫外光发生的光化学反应是环境中存在的 PCDD/Fs 的主要降解途径,因此,可以将这一 PCDD/Fs 降解途径进行人为加速,可使 PCDD/Fs 光解反应能够应用到 PCDD/Fs 的污染排放控制中。根据是否有催化剂的加入,紫外光光解可分为直接光解和光催化两种。目前光解研究的重点是在液相中结合臭氧、催化剂等方法加速 PCDD/Fs 的光解速率问题。M.K Kim 等^[33]研究直接光解时 PCDD/Fs 的光解速率,他们指出:通常 PCDD/Fs 的光解速率一般随取代氯数目的增多而减慢;PCDD/Fs 在水中的光解速率大于在 60% 乙腈和水的混和溶液中的光解速率;在 300nm 光的照射下,2,7-DCDD (DCDD) 和 1,2,7,8-TCDD (TCDD)的光解速率比它们的 PCDFs 相似体的光解速率快。C.-H. Wu 等^[34, 35]则比较了 1,2,3,6,7,8-HxCDD 和 OCDD 分别在 TiO₂, ZnO 和 SnO₂ 固定薄膜的催化作用下的光解速率,其反应条件为,紫外波长和空气湿度分别在 300~450nm 和 70~85%之间,反应温度为约 35℃。研究结果表明:在不同催化剂表面的反应速率大小关系是 UV/TiO₂ > UV/ZnO > UV/SnO₂ > UV > 太阳光;PCDD/Fs 的光解速率也与氯的取代位置有关;另外,他还指出氢氧自由基轰击苯环是 PCDD/Fs 光解的第一步反应。

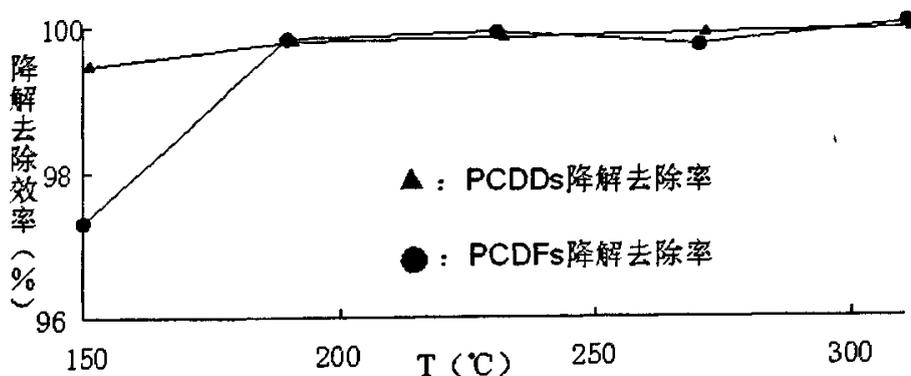


图 1-2 温度对二恶英降解去除效率的影响

总之,大量文献研究表明,紫外光解 PCDD/Fs 具有能耗低等优点,但反应时间长、分解效率低、不能完全分解 PCDD/Fs、而且经济性差。目前的研究趋势是降低反应时间和寻找高效催化剂等。

1.5.2.4 其他 PCDD/Fs 控制技术

1) PCDD/Fs 的微生物降解

PCDD/Fs 的微生物降解主要有细菌好氧降解、厌氧细菌还原脱氯和白腐真菌降解等。其中白腐真菌对 PCDD/Fs 的降解能力较强，它具有菌体外的非特异性的降解体系，能降解微量的 PCDD/Fs [36]。

2) 离子漂移反应器(Ion-drift reactor, IDR)^[37]

IDR 可以去除低浓度的细小颗粒和有害污染物，如大气或是烟气中的汞蒸汽、PICs 和 PCDD/Fs 等。其工作原理与静电除尘器类似，不同的是更高能量的反应离子产生后再喷入到污染气流中，而不是在反应器中产生，IDR 收尘极也是特别设计的，可以在收尘极表面通过各种化学、电化学、热力化学和催化反应将污染物捕捉、降解。与传统的吸附、洗涤、表面催化工艺相比，IDR 可以更快的将污染物从烟气中转移到反应面，有更高的能耗效率。另外，IDR 对 PCDD/Fs 的降解过程是不可逆的。

3)综合静电气体净化系统（integrated electrostatic gas cleaning systems）^[38]

综合静电烟气净化系统是静电除尘器分别与脉冲电晕(Pulsed Corona)、电晕喷淋(Corona Shower)和电子束法(Electron Beam)相结合的优化系统的总称。这些系统对颗粒物、酸性气体，温室气体、臭氧消耗物质、挥发性有机物和有害气体都有一定的去除效率。

1.6 本文研究的目的及内容

截至到今年 6 月，温州市的垃圾发电厂已达 3 座，日处理能力也增加到 2000t，而目前温州市生活垃圾日产生量为 1800t 左右，因此温州市就成为我国首个生活垃圾 100%焚烧发电处理的城市^[39]。由此可以预计在未来几十年内，垃圾焚烧技术将成为我国一种重要的垃圾处理技术，研制适合我国国情的垃圾焚烧烟气处理技术也成为我国环境保护的一项重要方向。

现有投入使用垃圾焚烧烟气系统采用的是活性炭吸附以减少向大气排放 PCDD/Fs 的量，但 PCDD/Fs 排放总量增加，为了减少 PCDD/Fs 排放总量，需另外采用其他处理技术，这也就增加了投资和运行费用，降低了其经济适用性。其它 PCDD/Fs 控制技术，如 NO_x 催化剂催化分解、紫外光光解、生物降解、综合静电气体净化等技术降低了 PCDD/Fs 排放总量，但处理技术不成熟，存在着投资和运

行费用高、运行条件要求高、分解反应时间长等缺点，目前也没有这些技术投入工业应用的报道。因此开发运行条件要求低、投资运行费用低的PCDD/Fs降解技术是我国现阶段减少PCDD/Fs排放的发展趋势。若能在现有烟气处理技术基础上开发出具有降解PCDD/Fs的技术则更具有发展潜力。

本课题结合华北电力大学环境科学与工程学院多年从事脱硫脱氮技术研究经验，利用研制的“富氧型”高活性吸收剂，在固定床上对烟气进行PCDD/Fs实验，并初步探讨其去除机理和工艺，使其能应用于垃圾焚烧炉的烟气污染物控制，同时给今后的继续研究者提供实验经验及研究基础。

另外，由于PCDD/Fs的毒性很强，污染严重，具有明显的“三致”作用（致癌、致畸、致突变），考虑到对学校环境的影响以及客观条件的限制，本实验将选用1, 2, 4-三氯苯作为PCDD/Fs的模型物进行去除降解实验。这是因为PCDD/Fs与三氯苯都是氯代芳香族化合物，它们有相似的化学性质，对它们的去除降解过程都包括去氯反应和苯环断裂反应。另外，三氯苯是PCDD/Fs的一种前驱物，烟气中三氯苯的浓度的降低也可以一定程度上减少PCDD/Fs的生成量。

本研究的主要内容包括：

1.实验相关理论的介绍与推导以及实验系统设计：分析液体挥发产生气体的影响因素并尝试推导出相关理论公式；介绍固定床反应器的部分理论模型；分析得出液相物理吸收模型。并在此基础上设计实验系统。

2.初步进行实验，分析气态三氯苯产生以及三氯苯去除的影响因素，确定各条件的范围，并与上述理论模型进行比较。

3.在固定床上进行实验，研究氧气、温度、气体流速以及高活性组分等实验参数对三氯苯去除的影响。

4.初步对三氯苯去除机理进行分析研究。

第二章 实验相关理论的分析

2.1 气体的浓度计算与蒸气压

2.1.1 气体浓度

气体是可压缩流体。它的密度随温度和压力的不同而变化较大，一般在压力不太高、温度不太低的情况下，混合气体中某一组分气体 i 的浓度可用下式计算：

$$c_i = \frac{Mn_i}{V} = \frac{Mn_i V_i}{V V_i} = \frac{p_i M V_i}{RT V} = \frac{p_i M p_i}{RT p_0} \quad (2-1)$$

式中： p_i ——气体组分 i 的分压，Pa；

p_0 ——混合气体总压力，Pa；

n_i ——气体组分 i 的摩尔数，mol；

T ——气体的热力学温度，K；

M ——气体组分 i 的摩尔质量，g/mol；

R ——气体常数，8.315J/(mol·K)；

c_i ——气体混合物中 i 组分的浓度，g/L。

2.1.2 蒸汽压与蒸汽压方程

蒸汽压是化合物的一个重要物理性质，它提供了在一定温度下化合物在气相中的最大可能浓度，而且对于预测化合物在气相于液相或气相与固相之间的平衡常数、定量描述化合物从纯物质本身或混合物中挥发速率都是非常有用的。饱和蒸汽压除了受化合物本身性质的影响外，主要还受到温度的影响。Clausius-Clapeyron 方程是描述液体—气体平衡时蒸汽压与温度关系的著名方程，其方程式为：

$$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2-2)$$

式中： p^* ——纯液体的饱和蒸汽压，Pa；

ΔH ——液体化合物的挥发焓变；

假设在一定温度范围内， ΔH 是恒定的，因此可以对 (2-2) 式进行积分得：

$$\ln p^* = -\frac{A}{T} + B \quad (2-3)$$

其中： $A = \Delta H/R$ ；B 为常数。

因此在较小的温度范围内，假设化合物的相态没有改变，只要得到部分温度下的蒸汽压数据，就可以用 (2-3) 式计算任何温度下的蒸汽压，如果扩大温度范围，可以修正 (2-3) 式，使之能够反映 ΔH 与温度之间的关系，提高方程对实验数据的拟合效果，这可以通过引入第三个参数 C 来实现：

$$\ln p^* = -\frac{A}{T+C} + B \quad (2-4)$$

式 (2-4) 称作 Antoine 方程^[40]，它被广泛用于实验数据的回归，许多化合物的 A、B、C 值可以从文献中获得，如 1, 2, 4-三氯苯的 A、B、C 值分别为 4123、16.456、-66.867^[41]。

2.2 挥发浓度估算

质量传递过程涉及的领域很广，化学工程中常见的有蒸馏、吸收等，质量传递过程还与反应工程、离子交换、反渗透技术和生物工程等过程密切相关，属于多相流体的传热或传质，共同特点是有物质穿过界面而传递。传质机理是说明传质过程的基础，有了正确的传质理论，便可以据此对具体的传质过程及系统进行分析，优化选择合理的操作条件。传质理论一般首先是对传质过程提出一个说明传质机理的数学物理模型，研究该模型的解，讨论影响传质过程的各种因素，以实验验证传质理论的正确程度，进而可以用实验结果修正数学物理模型，最后得到比较切合实际工程问题的传质模型。多年来，许多研究者作了大量的研究工作讨论传质理论，提出了不少传质模型，其中最具代表性的模型有双膜理论模型、溶质渗透模型和表面更新模型等^[42]。

2.2.1 双膜理论在本实验中的应用

双膜理论假定在互不相容的两相流体之间进行传质时，界面处于平衡状态，两相中的紊流运动在界面附近消失，整个传质阻力仅集中在界面两侧的两层虚拟的停滞膜中，通过膜的传质方式为稳态等分子反方向扩散。液体表面的挥发

或挥发传质可借用此理论。具体的三氯苯液面挥发速率可由 Fallash 和 Stark 提出的下列关系式计算得出^[43]：

$$\frac{dV}{dt} = kA^\beta v^\alpha (p^* - p) \quad (2-5)$$

式中：A——液体表面积；

v——液体表面上方的气体流速；

P——液体上方化合物的实际蒸汽压；

V——挥发体积；

t——时间；

k、 α 、 β ——常数。

由式 (2-5) 看出，挥发速率受液体表面积、液面上方气体流速等因素的影响。液体表面积越大、液面上方气体流速越快，挥发就越快；气相实际浓度与饱和浓度（饱和蒸汽压对应的浓度）相差越大，挥发也就越快。对于给定如图 2-1 所示的挥发装置，假设其液体表面是近似平面，表面积是定值，由此将气体

流速 $v = Q/A$ ，(Q 为气体流量)，挥发体积 $V = \frac{m}{\rho} = \frac{Qc}{\rho}$ (ρ 为液态化合物密度)，

式 (2-1) 代入式 (2-5) 化简得：

$$\frac{dc}{dt} = k' Q^{\alpha-1} (c^* - c) \quad (2-6)$$

其中： $k' = k\rho A^{\beta-\alpha} \frac{RTp_0}{Mp}$ ；

c^* 、 c 分别为 p^* 、 p 所对应的浓度；

k 为传质系数。

2.2.2 溶质渗透模型和表面更新模型的应用

在鼓泡塔中，由于气液两相接触时间 t_m 很短，仅为 0.01~1s 左右溶质在液相中的扩散不可能达到稳定状态，而是处于不稳定的渗透状态，故应根据溶质渗透原理来处理此类问题。溶质渗透模型认为在高传质强度的传质过程中，液

膜内部可能进行稳态扩散，其推导出的方程为：

$$\frac{dc}{dt_w} = k_c(c^* - c) = 2(c^* - c)\sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t_c}} \quad (2-7)$$

式中： k_c 为传质系数；

D_{AB} 为分子扩散系数；

t_c 为有效暴露时间。

然而由于有效暴露时间不易确定，该模型开始没有得到很好的应用，表面更新模型被认为是溶质渗透模型的修正。它用一个表面更新率 s 代替了 t_c ，则传质系数为 $k_c = \sqrt{D_{AB}s}$ ，并提出表面更新率 s 与流体动力条件及系统的几何形状有关，是由实验确定的常数。当紊流强烈时，表面更新率就会增大。

2.2.3 挥发过程分析及模型推导

对于如图 2-1 所示的挥发装置，假设在一定温度下，待液态化合物上方气相达到饱和时并稳定后，挥发速率为零。当打开两个阀通入流速为 Q 的载气后，气体从导管中鼓出形成小气泡并且化合物开始向气相中扩散，但气泡在液体中

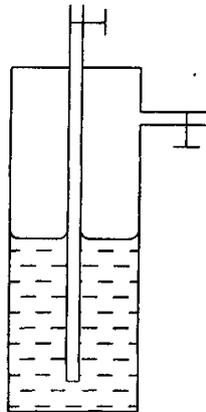


图 2-1 挥发器装置图

停留时间短，当其上升到液面时气相化合物的浓度达到某值 c' 。由于 $(c^* - c') \geq 0$ ，

液体表面也会有一定的挥发速率。另外由于开始从挥发系统中带出化合物的量大于液面挥发速率，使得气相中化合物的浓度 c_t (c_t 是开始通入载气后 t 时刻化合物的气相浓度) 将变小，进而促使挥发速率逐步增大、从系统流出气体中的浓度 c_t 减少，足够长时间后，单位时间总挥发速率将等于单位时间系统出化合物的量，即此挥发系统内达到平衡，即稳定后系统流出气体中的浓度 $c_0 = c' + c$ ， c 为气体在系统停留时间内液面挥发作用对总浓度的贡献值。将式 (2-6) 和式 (2-7) 积分 (两式积分的初始条件分别为 $t=0$ 、 $t_{qv} = 0$ 时， $c=0$ 、 $c'=0$) 代入即得从此系统流出气体的浓度表达式：

$$c_0 = c * [1 - \exp(-k_c t_{qv} - k' Q^{(\alpha-1)} t)] \quad (2-8)$$

实验测得气液两相接触时间 $t_{qv} = 0.5s$ ，另外，假设液体体积不变，则 $t = \frac{V}{Q}$ (V

挥发装置中液体上方容积，取 15ml)，式 (2-8) 变为：

$$c_0 = c * [1 - \exp(-0.5k_c - k' Q^{(\alpha-2)} / 15)] \quad (2-9)$$

2.3 固定床模型分析

2.3.1 有机物的吸附现象

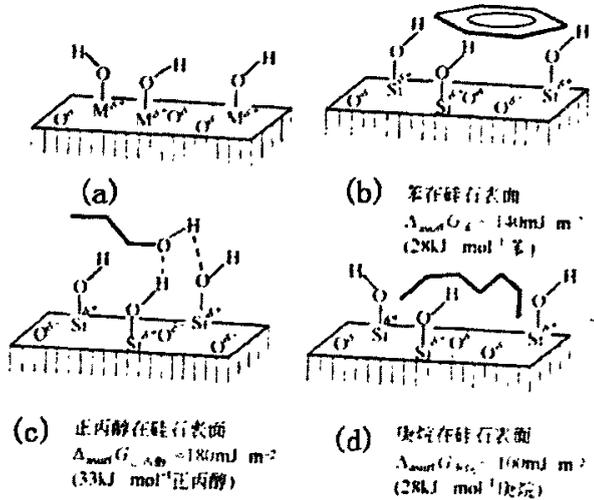
在许多环境条件下，暴露在环境中普通固体表面可对有机物分子产生吸附作用，常见的吸附途径如表 2-1 所示。

表 2-1 有机物吸附于天然无机固体表面的可能途径

吸附位置	吸附途径
从气相吸附到仅有少量水存在的无机表面	水合作用下气-固界面吸附
从水溶液分配到与无机表面结合的、相当于被吸附的液体的“微水层”	在无机固体近表面或邻近微层吸附
从水溶液吸附到电子供体/受体相互作用产生的特殊表面位置	电子供体/受体相互作用下有机物在无机固体表面吸附 (如硝基

	芳烃化合物)
由于静电吸引力, 带电分子从水溶液中吸附到有过剩电荷的无机表面	在异种电荷的表面带电点位上的吸附
由于表面键合或内层配合物形成作用产生的化学吸附	表面键合作用在固体表面形成的吸附

固体表面化学特性对环境中气态有机化合物的吸附起重要作用, 如固体表面的羟基基团突出伸到包括从缺电子的金属 (Si、Al、Fe 等) 的“跳棋盘表面”到多电子的配体[如羟基、碳酸盐, 图 2-2]的介质中。如同水分子一样, 这些表



注: (a) 在金属原子的部位带部分正电荷 (图中用 M^{2+} 表示), 在键合阴离子的部分带负电荷, 羟基在外; (b) 范德华弱氢键受体在表面的吸附; (c) 范德华氢受体在表面的吸附; (d) 物质仅范德华力在表面的吸附

图 2-2 固体表面示意图

面基团一般包含氢供体 (-OH、等) 和氢受体 (-OH、-OC(O)OH、-O-等)。因此, 这样的双极性表面是通过范德华力、氢供体/受体同固体表面的分子作用的。如有机物在 SiO_2 表面的吸附作用, 虽然所有的有机物都可以被吸附到其表面,

当 SiO_2 表面基团与有机物发生氢键作用时，可测得 SiO_2 单位表面有更强的吸收力（吸附自由能 $\Delta_{\text{surf}} G_i$ ）。

另外，固体表面总是有吸附水的存在，其覆盖程度与水在环境中的活度（通常用“相对湿度”（RH）表示）成比例关系。而水的覆盖程度也会对气相有机物的吸附产生很大的影响，如 1,3-二氯苯在不同湿度的土壤表面的吸附，图 2-3^[40]。

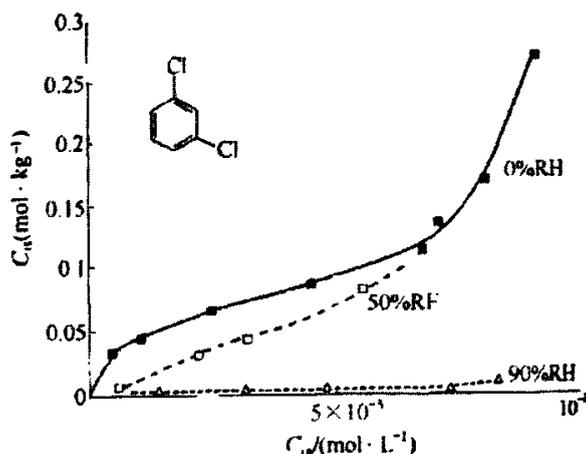


图 2-3 20℃时 1, 3-二氯苯在 Woodburn 土壤中的吸附等温线与相对湿度 RH 的关系

工业用的吸收剂种类很多，目前工业上常用的吸收剂可分为活性炭、活性 Al_2O_3 、硅胶和分子筛四大类。与自然环境中固体表面特性相比，他们共同的优点是：具有良好的吸附选择性；有一定的机械强度和耐磨性。性能稳定，有较低的床层压降；具有较大的吸附能力和平衡吸附量，比表面积大，例如活性炭的比表面积一般为 $400\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ ，硅胶表面积为 $830\text{m}^2/\text{g}$ 左右，活性 Al_2O_3 表面积为 $200\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

2.3.2 吸附速率

吸收速率与体系性质（吸收剂、吸附质及其混合物的物理化学性质）、环境条件（温度、压力、两相接触状况）以及两相组成等因素有关。给定的体系和

环境条件下的吸附过程为非定态过程，其吸附速率可以表示为吸附质的含量、流体相吸附质的浓度，接触状况和时间等的函数。对于某一瞬间时刻，吸附过程按拟稳态处理，吸附速率可用外扩散、内扩散或总传质速率方程表示。其中总传质方程为^[44]：

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_F \cdot a_p (c - c_{surf}) \quad (2-10)$$

式中：q 为单位质量吸收剂表面所吸附的吸附质的量；

c 为流体相中吸附质的平均浓度；

c_{surf} 是与 q 呈平衡状态的流体中吸附质的浓度；

K_F 总传质系数，其与流体、吸收剂性质，以及温度、压力等实验条件有关。

2.4.3 催化剂表面的反应速率

对气-固相反应来说，在催化剂表面上进行的反应往往是包含数个基元反应的非基元反应，其反应速率受催化剂表面特性、流体物理性质及其流速、反应物的性质及浓度等因素的影响。因此要为这些包含数个基元反应的反应过程建立速率方程是相当困难的，通常采用一些简化的方法来建立反应速率方程。有人对由不同控制步骤的得出的基元反应进行了归纳总结得出了这类速率方程的通式^[45]：

$$[\text{反应速率}R] = \frac{[\text{动力学参数项}][\text{推动力项}]}{[\text{阻力参数项}]^n} \quad (2-11)$$

动力学参数项是由控制反应速率的反应速率常数和平衡常数构成的常数群，但不含非控制步骤的有关参数，因此可根据动力学参数项内包含的参数判别表面反应过程的速率控制步骤；推动力项为吸附组分的压差或浓度梯度，通常是由化学反应的平衡常数或总平衡常数以及反应系统中的气相组分分压等参数组成；阻力参数项由各吸附组分的吸附函数的代数和组成，其值恒大于 1 且增加项数时会使反应速率减小；n 表示速率控制步骤中所涉及的活性中心数目。

2.3.4 固定床反应模型

由于固定床反应器中存在着固体催化剂颗粒，使得气体在器内的流动状态

变得复杂，会出现相间和多孔颗粒内的传质问题。在建立数学模型时，若将所有传递现象考虑在内，将得到非线性微分方程，再加上反应速率与温度和浓度的复杂数学关系，使得求解方程非常困难。因此，建立固定床催化反应器模型时，通常在宏观上将整个非均相床层假设成一个均相体系，忽略微观上气流与颗粒间的传递过程，这样简化得到的模型称为拟均相模型。

对于圆柱形固定床反应器，取环绕床层的中心线在床层高度 l 、直径为 r 处，径向厚度为 dr ，高度为 dl 的微元环柱体，并对此微元环柱体作关键组分 A 的进行物料衡算，化简得到在某一时刻组分 A 的二维浓度分布方程：

$$u_0 \frac{\partial C_A}{\partial l} = D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - r_A \quad (2-12)$$

式中： C_A 为组分 A 在气相中的浓度；

u_0 为空塔计算的流体线速率；

D_L 、 D_r 分别为轴向、径向有效扩散系数；

r_A 为单位体积催化剂的反应速率。

当组分 A 用其转化率（去除率） x_A 表示时，式（2-12）可写成：

$$u_0 \frac{\partial x_A}{\partial l} = D_L \frac{\partial^2 x_A}{\partial l^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 x_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_A}{\partial r} \right) + \frac{r_A}{C_{A0}} \quad (2-13)$$

式中， C_{A0} 为组分 A 的气相初始浓度。

2.4 气体吸收理论推导

气体混合物的分离最常用的方法之一，是使混合气体与所选的液体充分接触，混合气中某一组分溶于液体中，而其他组分不溶或难溶于液体中，从而实现混合气体某组分的分离。在本实验中，将采用有机溶剂物理吸收尾气中的三氯苯的方法，这样吸收液可以直接用气相色谱法测定含氯有机物的浓度。

一定浓度 C_0 、一定流量 Q 的尾气液相物理吸收会有一个穿透时间，这可用式（2-8）作液相浓度 C 与时间 t 关系图即可估算出穿透时间，但是这里的传质系数 k_c 与 k' 无法预知，进而无法实验前求得其穿透时间。因此，为了估算穿透

时间，还需假设尾气流量及其三氯苯浓度是不变的；不考虑液相吸收三氯苯的速率，认为在 dt 时间内通入的尾气，在离开液体之前气相中的浓度已于液相浓度达到平衡状态，即存在以下物料平衡：

$$N_1 - N_2 = N_3 \quad (2-14)$$

式中， N_1 、 N_2 分别为 dt 时间内气体带入量、带出量， N_3 为液相增加量。他们分别可表示为：

$$\begin{aligned} N_1 &= QC_0 dt \\ N_2 &= Qdt \frac{Mp}{RT} \\ N_3 &= Vdc \end{aligned} \quad (2-15)$$

式中： t 为时间；

Q 为尾气流量，ml/min；

V 为吸收液体积，ml；

c 为液相三氯苯浓度，g/l；

p 为与液相浓度 c 相平衡的蒸汽压，Pa；

其他参数与上述方程式相同。

将亨利定律 $p = \frac{C}{H} = \frac{Cp_T^* Ms}{\rho_s}$ (M_s 为溶剂分子量，g/mol； ρ_s 为溶剂密度，

g/l； p_T^* 为在溶剂温度下，纯溶质的饱和蒸汽压，Pa) 和式 (2-15) 代入式 (2-14) 并解微分方程得：

$$\gamma = d[1 - \exp(-d \frac{Q}{V} t)] \quad (2-16)$$

式中： $\gamma = \frac{c}{C_0}$ ；

$$d = \frac{RTH}{M} = \frac{RT}{M} \frac{\rho_s}{p_T^* Ms} = \frac{\rho_s}{c_T^* Ms}；$$

c_T^* 为在溶剂温度下，纯溶质的饱和浓度，g/l。

因此在气体流速、环境温度和吸收液体积一定的情况下，可用式 (2-16) 估计穿透时间， γ - t 之间的关系如图 2-4 所示：

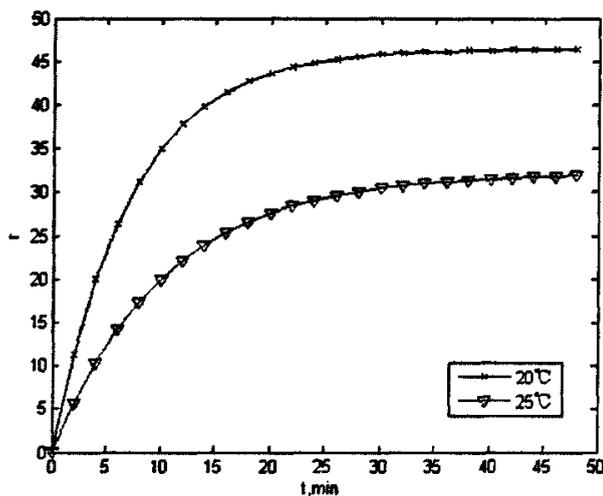


图 2-4 环境温度分别为 20、25℃ 时， γ 与时间 t 的关系

由图 2-4 可以看出，在前 10min 内液相三氯苯浓度基本呈线性增加的，因此可以认为在这段时间内三氯苯是完全被吸收的。另外，室内环境温度，即吸收液温度对吸收液吸收三氯苯的容量影响较大，在实验时必须保持恒定环境温度。

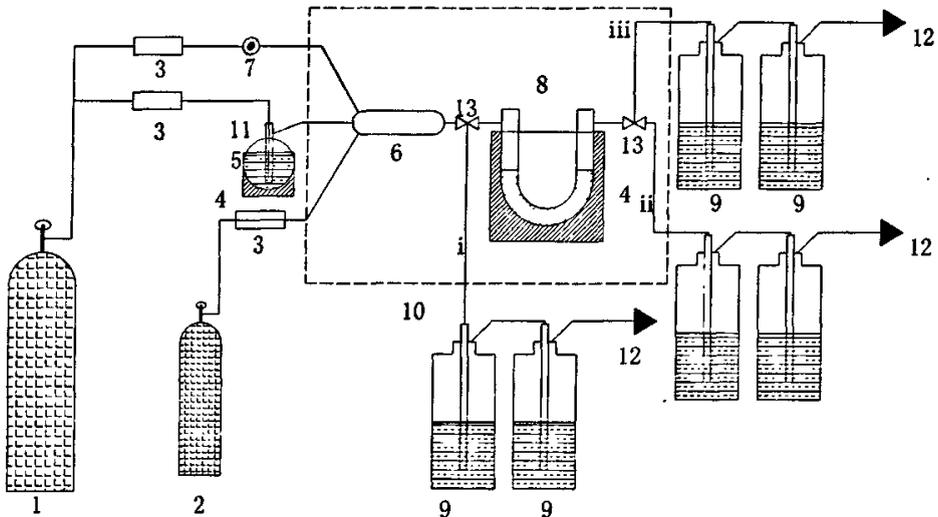
2.5 小结

通过上述分析可以看出，影响实验的因素很多，如室内环境温度、表面更新率 s 和流体动力条件等因素都对实验结果影响较大，另外高活性吸收剂表面性质及其在固定床中的填充状态也是不能被忽略的。因此，实验时应尽可能保持实验外界环境不变，这样才能保证实验结果的准确性。

第三章 实验系统设计及实验分析方法

3.1 实验系统装置及流程

根据实验需要，自行设计了固定床实验系统。整套实验装置可分为：配气系统、反应系统、烟气吸收系统和加热保温系统等，其中前三部分装置的材料全为石英玻璃，实验流程如图 3-1：



- 1.氮气瓶；2.氧气瓶；3.玻璃转子流量计；4.加热控温装置；5.水浴容器；
6.混和缓冲瓶；7.其它气体加入口（备用）；8.固定床反应器；9.吸收瓶（100ml 异辛烷）；
10.保温装置；11.三氯苯发生器；12.排空；13.玻璃三通阀；i、ii、iii表示气体支路

图 3-1 实验流程图

(1) 配气系统：如图 3-1 所示，配气系统包括氮气、氧气钢瓶，玻璃转子流量计，三氯苯气体发生装置和混合缓存瓶组成。配气时先将三氯苯发生装置加热到一定温度并保持恒定，再调节通入发生装置的载气流速，气液平衡后带出一定浓度的三氯苯，调节稀释氮气和氧气流速与载气流速的比即可配得不同浓度的三氯苯模拟烟气。

(2) 反应系统：结合实验室原有加热装置的限制，本实验采用 U 型管作为反应固定床，其直径为 22cm，有效容积为 171ml。

(3) 烟气吸收系统：由两个串联的吸收瓶（每瓶装有 100ml 异辛烷）组成，用于物理吸收气相中的三氯苯。

(4) 加热保温系统：本系统由固定床加热控温装置、保温装置、挥发器加热温控装置和水浴容器组成。其中加热控温装置为两个容积分别为 250ml、1000ml 的医用电加热套，加热元件表面最高温度为 380℃。容积较小的加热套和水浴容器用于保持气体发生装置温度三恒定；容积较大的则用于控制反应系统的温度。保温装置主要由软电加热带和控温元件组成，它的作用是保持实验管路壁保持在一定温度以保持三氯苯挥发稳定和减少三氯苯在管壁内表面的吸附。

3.2 分析检测方法

三氯苯测定仪器为气相色谱仪 (BEIFEN3420)，检测器为 ECD，检测条件：填充柱 (OV-101, $\phi 3\text{mm} \times 1\text{m}$)，载气 (高纯 N_2) 30ml/min，进样口 230℃，检测器 230℃，柱恒温 180℃。

中间产物测定仪器为 GC/MS，HP6890N 气相色谱 (Agilent Technologies)；VD70E-HF 质谱仪 (micro-mass 公司) 气相色谱条件：HP-5 色谱柱；升温程序为：70℃(1min)，以 40℃/min 升至 120℃，再以 8℃/min 升至 210℃保持 20min；进样口温度 220℃；吹扫 0.7min；5Pa 恒压；源温 220℃；不分流进样。

3.3 实验前期准备

3.3.1 三氯苯标准曲线的绘制

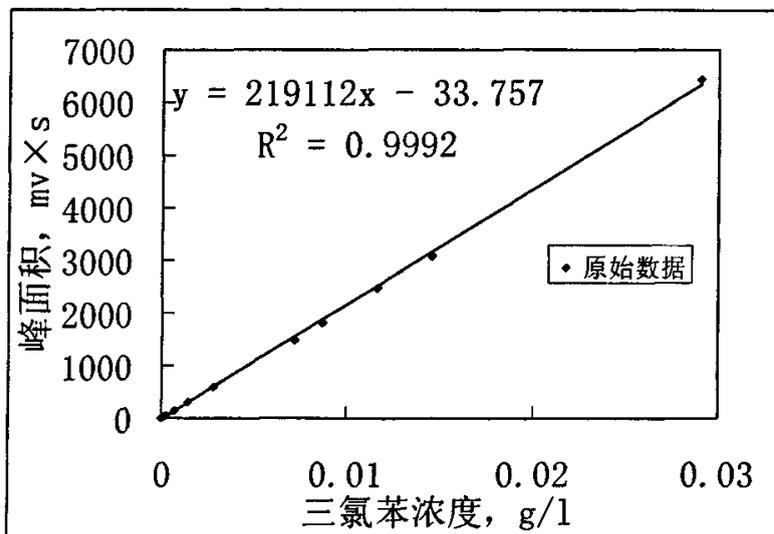


图 3-2 1, 2, 4-三氯苯的检测标准曲线

以异辛烷分别逐级稀释配制浓度不同的三氯苯溶液，得到标准系列。将此标准系列分别进行气相色谱分析，进样量为 1 μ l，以氯苯的浓度对照峰面积做线性回归分析，得标准曲线，如图 3-2。线性范围为 $1.45 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-2}$ g/l；检出限(以三倍噪声计算)为 0.145 μ g/l。

3.3.2 三氯苯挥发稳定性检测

由式 (2-9) 及其推导过程可知，影响气体挥发的因素多，有很多不确定因素。因此，在给定条件下，三氯苯能否能够连续稳定挥发是实验数据是否准确的前提，需要验证三氯苯的挥发稳定性。在液态三氯苯温度为 60 $^{\circ}$ C、载气流量 20ml/min 的条件下，假设气相中的三氯苯完全被吸收，室温时三氯苯的气相浓度（在无特殊说明的条件下，本文中三氯苯均转化为室温时的浓度）按下式计算：

$$\text{蒸发气相浓度} = \frac{[\text{吸收液中浓度}] \times [\text{吸收液体积}]}{[\text{载气流量}] \times [\text{吸收时间}]} \quad (3-1)$$

式中，吸收液中浓度为气相色谱测定值；吸收液体积为 100ml；吸收时间为

5min。计算结果见表 2-1。

表 2-1 挥发稳定实验结果

吸收时间间隔 min	0~5	6~10	11~15	16~20	21~25	26~30	标准方差
三氯苯气相浓度 g/l	0.0019	0.00191	0.00191	0.00198	0.00193	0.00201	0.023

通过表 2-1 可知，在实验条件稳定时，挥发标准方差小，浓度最大误差仅为 5.47%。因此，认为挥发是稳定的，即至少在前 30min 内挥发稳定能满足实验需要。

3.3.3 气态三氯苯的液相物理吸收

由上述理论分析可知，三氯苯的液相物理吸收有一定的吸收量和穿透时间。图 2-4 已经从理论上分析得出了三氯苯的最大吸收量和穿透时间，但实验前还须通过具体吸收实验来验证。

具体的实验步骤和方法是：待配气系统达到稳定后（约为 5min），采用 5 瓶 100ml 异辛烷吸收液依次吸收 2、4、6、8、10min，用气相色谱仪测定其三氯苯的浓度值，并绘制浓度与吸收时间的关系图 3-3。实验条件为：液态三氯苯温度 50℃、载气流速 18ml/min、气体总流速 100ml/min。

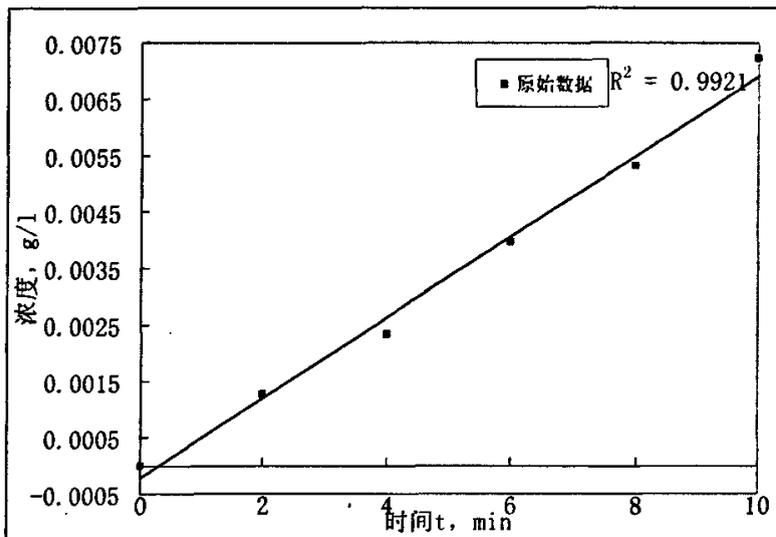


图 3-3 吸收液中的三氯苯浓度与吸收时间的关系

由图 3-3 可知, 在气体总流速为 100ml/min 时, 前十分钟的吸收液浓度基本呈线性关系。由表 2-1 可知在实验时间内, 吸收瓶入口的气相三氯苯的浓度保持不变, 因此图 3-3 吸收液中的三氯苯浓度与气相浓度的比值与吸收时间成比例关系。与图 2-4 比较可知理论推导结果与实验结果相符; 结合式 (3-1) 计算得出的挥发气相浓度的标准差为 0.0004。由此可以说明在固定的环境温度下, 前 10min 内气相中的三氯苯被完全吸收, 可以由式 (3-1) 简化计算气体中三氯苯浓度。

3.3.4 高活性吸收剂的制备

根据华北电力大学以前研究循环流化床同时脱硫脱氮的结果^[46-48], 选择其中一种同时脱硫脱氮效果较好的高活性吸收剂进行去除三氯苯的研究。

吸收剂的制备过程为: 将飞灰、工业用石灰 (3:1 的重量比) 加入去离子水混合后, 在 90℃ 水浴条件下搅拌消化 6h 后烘干研磨备用。实验时, 称取少量备用吸收剂, 用湿法加入某种添加剂后, 再自然烘干后充分研磨, 既制成高活性吸收剂。

实验中所用的飞灰来自保定热电厂, 其成分见表 2-2; 由蔗糖法测定所用工业石灰的有效氧化钙含量为 90.77%。

表 2-2 飞灰成分分析表

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	烧矢量	其它
含量%	46.6	25.2	11.1	3.3	2.4	10	1.4

测定高活性吸收剂的一些物理特性: 颗粒密度 1655.4g/l, 真密度 2194.15g/l, 由此可得高活性吸收剂的孔容积为 0.148ml/g, 消化后高活性吸收剂的平均粒径为 38um。假设高活性吸收剂颗粒为球形并且表面光滑, 可由下式^[49]计算其表面积:

$$s = \frac{6}{d\rho} \times 10^3 \quad (3-2)$$

式中: d 为球粒的直径 nm, 其值为平均粒径;

p 为离子的密度 g/cm³;

s 为比表面积 m²/g。

估算高活性吸收剂的比表面积为 0.954m²/g, 但高活性吸收剂颗粒表面实际是非常粗糙的 (图 3-4, 电镜扫描图), 其实际比表面积是远大于此值的。如中孔容积达 0.7ml/g 的活性炭, 比表面及可达 200~450m²/g^[50], 可估计制备的高活性吸收剂的比表面积在 50~90m²/g 之间。

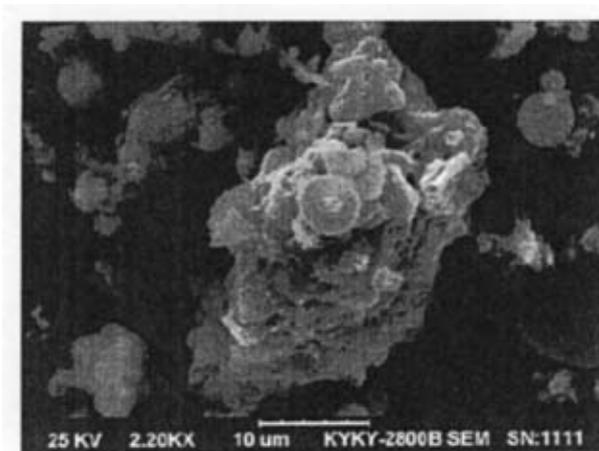


图 3-4 高活性吸收剂某单颗粒表面(2200X)

3.4 小结

实验得出了三氯苯的色谱检测条件，绘制了三氯苯标准曲线，确定了色谱检测的线性范围和检测限；挥发实验说明此配气系统是稳定的，能满足实验需要；通过尝试性实验得出了三氯苯液相吸收的线性时间范围并简化了气相三氯苯浓度计算式；估计得出高活性吸收剂比表面积在 50~90m²/g 之间。

第四章 高活性吸收剂脱除三氯苯实验

4.1 实验操作步骤与方法

(1) 实验开始前, 先将 10g (约 6ml) 高活性吸收剂均匀分散于固定床反应器内的玻璃纤维上, 以增加接触反应时间并使气流分布均匀; 每个吸收瓶内用移液管加入 100ml 异辛烷, 然后再将实验系统按图 3-1 连接。并检查实验系统是否完全密封;

(2) 检查实验系统完全密封后, 打开电源, 设置好加热保温系统的各部分温度开始升温。待水浴温度达到设定温度时, 打开钢瓶、通入气体并调节各路气体流量。此时挥发和载气流量没有达到稳定, 模拟烟气通过 i 支路并吸收后排空。

(3) 待加热温控制装置显示温度值和各流量计读数达到稳定并保持 5~10min 时间后, 转换固定床前的三通阀, 使模拟废气进入固定床与高活性吸收剂发生反应。

(4) 反应尾气经 ii 支路的吸收瓶吸收后排空, 吸收一定时间后, 转换固定床后的三通阀使尾气通过 iii 支路的吸收瓶吸收同样的时间, 在此时间内更换 ii 支路的吸收瓶以便再次转换三通阀进行尾气吸收, 并依次类推。

(5) 反应完成后, 转换固定床前的三通阀, 使模拟废气通过 i 支路吸收瓶吸收, 吸收时间与单路尾气吸收时间相同。

(6) 实验完成后, 先对系统降温、关闭挥发载气, 待温度降到室温时关闭其他两路气体。吸收液送至 GC/ECD 进行分析。三氯苯去除效率由前后吸收液的浓度计算得出。

4.2 实验参数的选择

(1) 温度的变化范围

在实际垃圾焚烧炉中, 锅炉烟气出口温度一般在 150~400℃之间。南方某环保电厂的锅炉出口烟气温在 200℃左右^[51], 浦东新区生活垃圾焚烧厂锅炉出口烟气温在 200~240℃左右^[52]。接合本实验加热装置温度限制, 最终选定的

温度范围为 150~350℃。

(2) 烟气中氧气含量的范围

垃圾焚烧炉尾气中氧气的含量变化范围在 6~15% 之间。日本东京郊区一日处理 200t 的垃圾焚烧炉烟气中氧含量为 11.81%，实验选取 6~14% 为氧含量范围。

(3) 三氯苯浓度的范围

由于有机物，特别是含氯有机物在尾气中的含量很小（如多环芳烃类物质的含量为 mg/Nm^3 ^[53, 54] 级，二恶英的含量仅为 ng/Nm^3 级^[25]），在一般工业垃圾焚烧炉尾气的检测中并没有对二恶英及其前驱物检测。因此结合本实验客观因素选取三氯苯浓度范围为 0.0007~0.0013g/l。

4.3 实验结果与分析

4.3.1 去除效率的计算

通过上述分析和实验可知，气体中三氯苯浓度可由简化的式 (3-1) 计算得出，固定床去除效率则由下式计算得出：

$$\eta = \frac{C_m - C_{out}}{C_m} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中， C_m 、 C_{out} 分别表示固定床进气口、出气口处的三氯苯浓度。

表观反应速率：

$$R = \frac{C_m - C_{out}}{t} = \frac{\eta}{100} \frac{C_m}{t} \quad (4-2)$$

式中， t 为气体在固定床中的停留时间。

4.3.2 添加剂含量对去除效率的影响

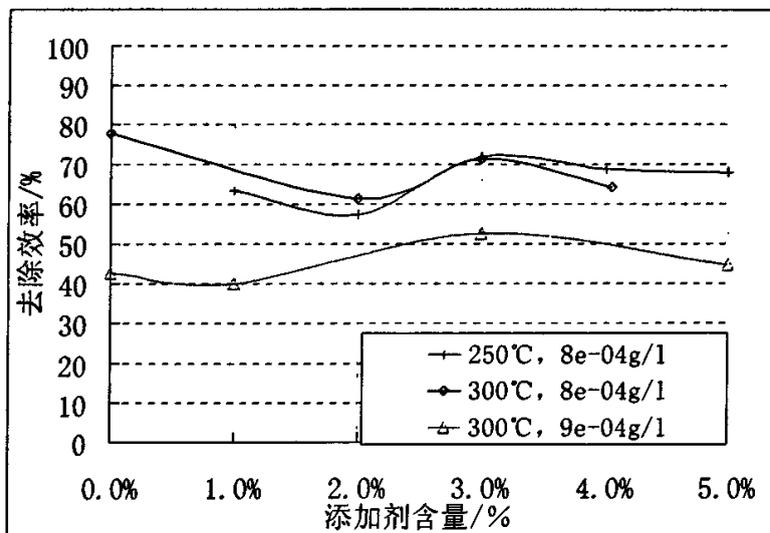


图 4-1 添加剂含量对去除效率的影响

为了分析添加剂在不同实验条件下对去除效率的影响，选择了不同含量的添加剂，分别在不同的实验条件下进行对比实验。反应时间为 10min 实验条件为：模拟废气流速 100ml/min；氧气含量 6%。实验结果见图 4-1。

图 4-1 结果表明在不同条件下添加剂对去除效率的影响规律相同：开始随着添加剂含量的增多而去除效率有所降低，当三氯苯浓度为 0.0008g/l 时，去除效率降低幅度最大；当添加剂含量增加到 2% 时，去除效率降到最低点，随后去除效率又开始增加，到添加量为 3% 时达到最大值；另外，当不添加添加剂时的去除效率要比添加添加剂的效率略高。吸收剂表面吸附的添加剂占据了吸收剂表面的部分活性位，使得吸收剂表面对三氯苯的有效吸附面积减少，造成三氯苯在其表面的吸附量减少和表面反应速率降低，最终表现为去除效率的降低，舒月红等^[9]也得到类似的结果；在去除效率达到最低后，随着添加量的增加，添加剂的氧化作用成为主要因素，加快了吸收剂表面三氯苯的反应速率，三氯苯的去除效率反而增加；当添加剂含量超过 3wt.% 后，吸收剂对三氯苯的活化作用达到饱和，三氯苯的反应速率基本保持不变，造成三氯苯的去除效率趋于平缓。因此最佳添加剂含量为 3wt.%。

4.3.3 反应温度对去除效率的影响

保持模拟废气中三氯苯浓度不变，去除效率随温度的变化规律可以判断吸附剂对三氯苯的吸附理论。实验条件为：添加剂含量 3wt.%；模拟废气流速 100ml/min；氧气含量 6%。实验结果如图 4-2 所示。

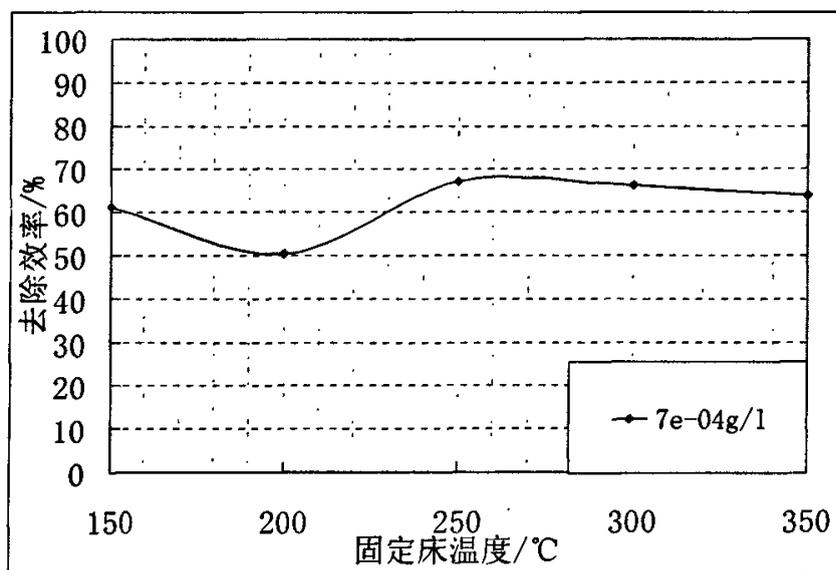


图 4-2 固定床温度对去除效率的影响

由图 4-2 可以看出反应温度对三氯苯去除效率的影响较为复杂。三氯苯去除量与去除效率成正比关系，同时去除效率与温度的曲线又近似符合吸附等压线^[54]，这证明高活性吸收剂在不同温度时对三氯苯的吸附机理不同：在低温反应区吸收剂主要是物理吸附作用，并随着温度的增加而吸附量逐渐减少，即去除效率降低；当温度升高到 200°C 后，三氯苯分子开始活化并发生了表面化学反应，出现缓慢的化学吸附作用，同时脱附速度很小，因此在 200~250°C 内去除效率反而随温度随升高而增大；在 250°C 左右，化学吸附和表面化学反应达到最大值。去除效率与温度的曲线与符合吸附等压线不同的是：符合吸附等压线在达到最大化学吸附后就开始迅速下降，但去除效率随温度的变化趋于平缓，这是因为此后随着温度的增加吸附总量减少，同时反应速率由随温度的增加而加快，两者共同作用造成去除效率保持不变。最佳反应温度为 250°C。

4.3.4 氧气含量对去除效率的影响

实验条件为：添加剂含量 3wt.%；模拟废气流速 100ml/min。实验结果如图 4-3 所示，废气中氧气含量对三氯苯去除效率的影响较为复杂，反应温度和三氯苯浓度不同时，去除效率变化趋势不同，但含氧量在 6% 时，三氯苯的去除效率都是最高的。这是因为一方面氧气含量越高，三氯苯分解越完全；另一方面与图 2-3 类似，三氯苯被氧生成的 H_2O 影响了三氯苯在表面的吸附和表面反应速率，这两方面共同作用造成了氧对去除效率的复杂影响。最佳氧气含量为 6%。

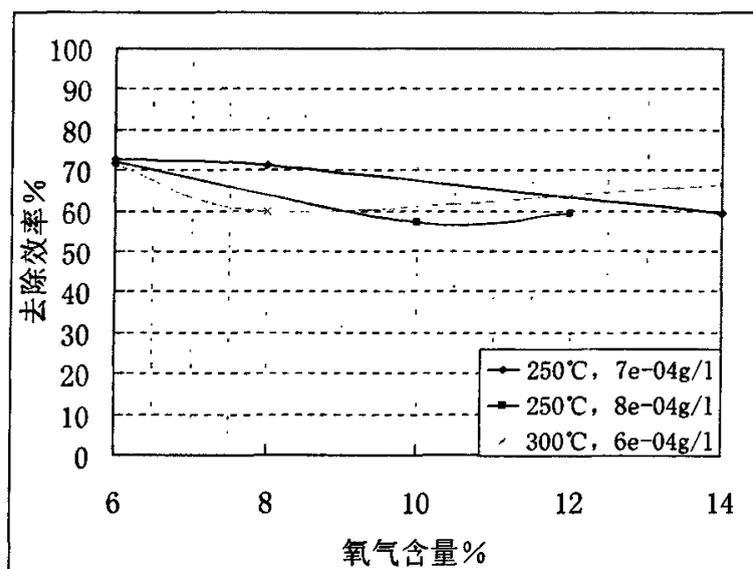


图 4-3 氧气含量对去除效率的影响

4.3.5 三氯苯浓度对去除效率的影响

实验条件为：添加剂含量 3wt.%；固定床温度 250°C；模拟废气流速 100ml/min；氧气含量 6%。实验结果如图 4-4 所示。

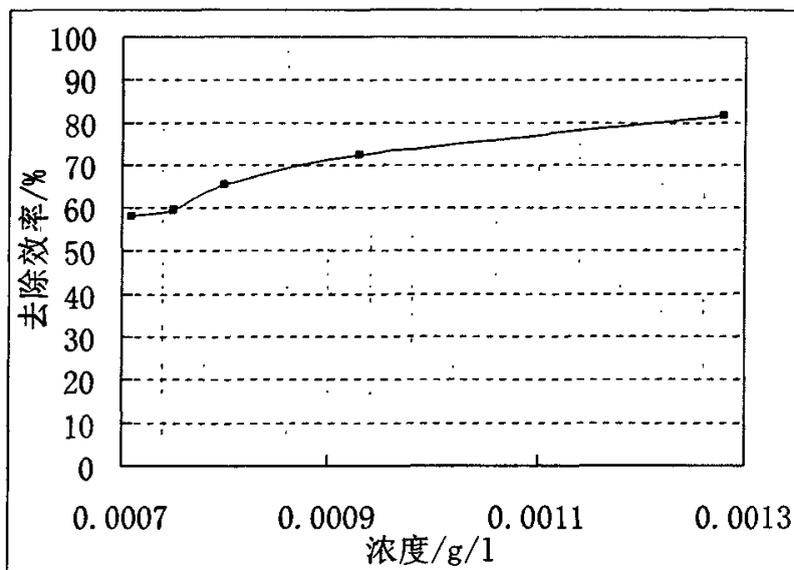


图 4-4 模拟废气浓度对去除效率的影响

从图 4-4 可知，三氯苯初始浓度在 0.0007~0.0008g/l 之间时，除效率增加明显，由吸附理论可知，三氯苯分子只有有效碰撞在高活性吸收剂表面并停留一定时间才认为三氯苯分子发生吸附作用，才有可能发生吸附和表面化学反应。在反应温度一定的情况下，三氯苯分子在单位时间碰撞在单位吸收剂表面上的数目 Z 和三氯苯的气相浓度（分压）成正比^[56]，同时表面上被吸附分子的解吸几率 ϕ 与结合能 ΔE 呈指数关系^[57]： $\phi \propto \exp[-\Delta E/RT]$ ，两者共同作用影响三氯苯在吸收剂表面的吸附。

三氯苯初始浓度在 0.0007~0.0008g/l 之间时，结合能 ΔE 变化小，解吸几率 ϕ 基本不变，分子在单位时间、单位吸收剂表面的碰撞数 Z （即三氯苯初始浓度）是吸附的主要影响因素，造成除效率增加明显；此后由于吸附量（覆盖度 θ ）增大，解结合能 ΔE 与解吸几率 ϕ 增大，其与 Z 相互作用造成三氯苯脱除效率随初始浓度的增加而增加缓慢，即三氯苯去除反应速率达到最大值，宏观上符合零级反应规律^[58]。最佳初始三氯苯浓度范围为 0.0008g/l~0.00128g/l。

4.3.6 停留时间对去除效率的影响

实验条件为，添加剂含量 3wt.%；固定床温度 250℃；氧气含量 6%；废气初始浓度 0.0008g/l。实验结果如图 4-5 所示。

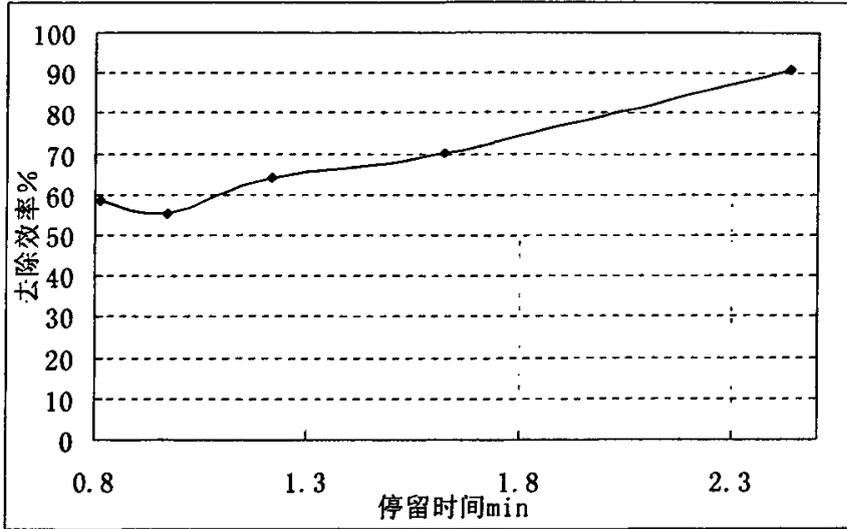


图 4-5 停留时间对去除效率的影响

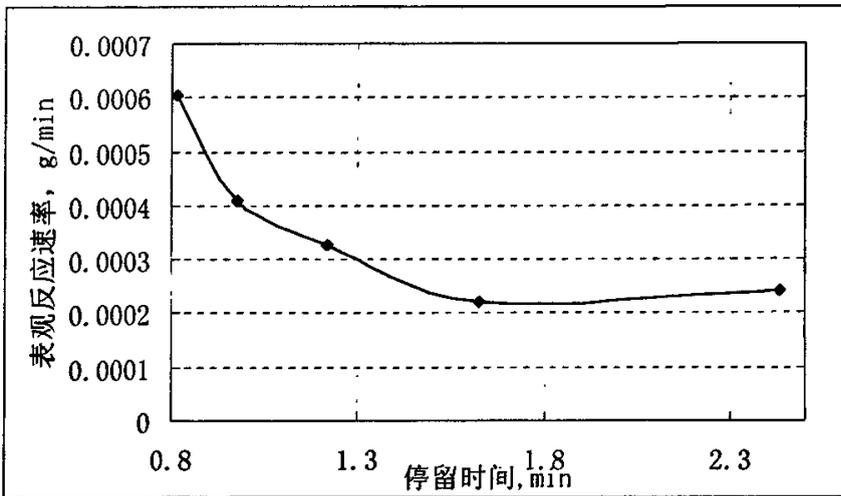
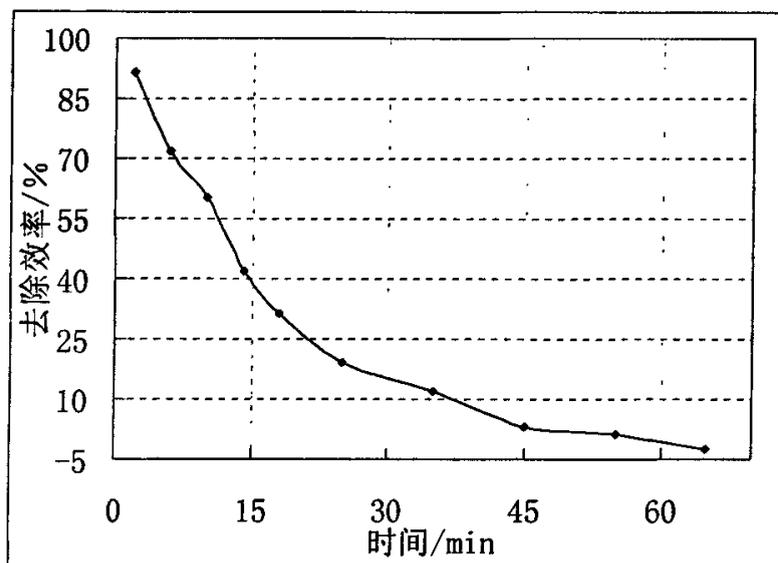


图 4-6 表观反应速率与停留时间的关系

从图 4-5 所示曲线可以看出，停留时间越长，去除效率越高，然而单位时间处理的气量减少；将实验数据代入式 (4-2) 可得出表观反应速率与停留时间的关系如图 4-6，由此可以看出，表观反应速率随停留时间的增大而减小，这说明外扩散对反应速率影响明显^[45]，即增大气体流量可增加反应速率。因此，在实验时应根据不同的实验要求选择不同的停留时间。

4.3.7 吸收剂反应时间与去除效率的关系

本实验所使用的添加剂在高温下易分解，添加剂本身及其分解产物会参与三氯苯的分解反应，因此反应持续时间是高活性吸收剂的一项重要指标。具体结果如图 4-7 所示。



实验条件：添加剂含量分别为 3wt.%；模拟废气流速 100ml/min；

固定床温度 250℃；氧气含量；废气初始浓度分别为 0.0008g/l

图 4-7 吸收剂穿透实验

由图 4-7 可以看出，吸收剂的去除效率都开始随时间迅速下降，在 12min 之前去除效率在 60% 以上，25min 后下降趋势开始平缓，即认为添加剂已分解完全，大约 56min 时吸收剂完全被穿透，对穿透曲线数值积分可计算出 1g 吸收剂在此实验条件下对三氯苯的最大去除量为 0.000111g。

4.4 挥发理论方程参数拟合

式 (2-9) 给出了在一定温度下，气相三氯苯浓度与载气流量之间的关系。但用此式拟合的计算量大，因此还需进一步简化，式 (2-9) 变形得：

$$y = a' * x^b + c$$

$$\text{其中: } y = \ln\left(1 - \frac{c_0}{c^*}\right)$$

$$a' = -k'/15 \tag{4-3}$$

$$b = a - 2$$

$$c = -0.5k_c$$

挥发温度为 50℃时，使用 Matlab 软件绘图并求出方程参数，结果见图 4-8，拟合参数得 a' 为 9.176e-010、b 为 -10.39、c 为 -0.1751，R2 为 0.9895；求得 k' 为 -1.3764e-008、a 为 -8.39、k_c 为 1.502。由此可以看出，拟合得出的 k' 为负值说明液体表面凝结作用大于挥发作用^[59]，且随着流量的增大，表面挥发作用对液态三氯苯的挥发影响变小，而紊流传质作用增大，三氯苯挥发也就趋于稳定，如在载气流量为 0.3ml/s 时，不同时间段内，三氯苯浓度的标准方差仅为 0.045。另外，当挥发温度为 50℃、流量在 0.26ml/s 以上时，载气浓度仅为该温度下三氯苯的饱和气相浓度的比值约为 16%。

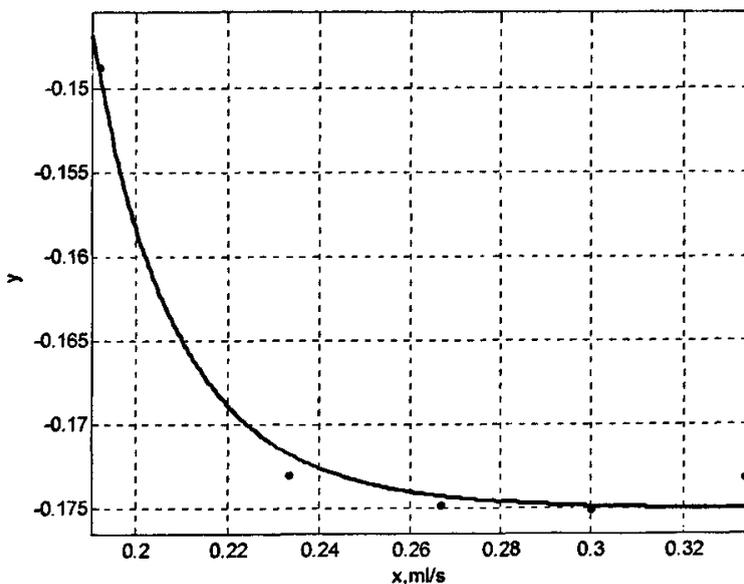
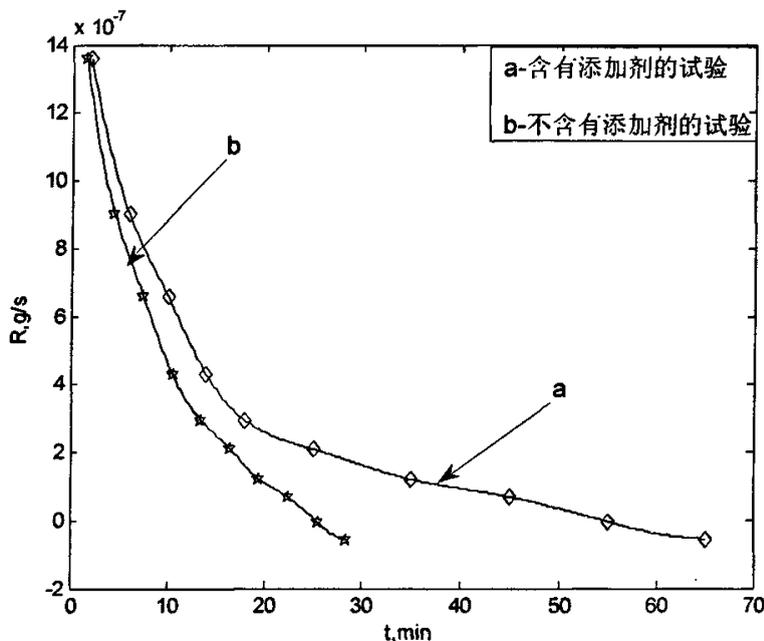


图 4-8 三氯苯挥发浓度与气体流量关系的拟合曲线

4.5 表观反应速率

有上述理论和实验结果分析可知，三氯苯表观去除反应速率的影响因素复杂：即受到高活性吸收剂性质、气体扩散吸附和反应动力学因素的影响，又受

到气体组分和浓度以及实验反应条件的影响。另外，高活性吸收剂中的添加剂在实验温度下易分解，其分解速率在现有实验条件下也无法估算。基于这些客观因素，在此仅计算得出三氯苯的表观反应速率与反应时间的关系。具体步骤如下：首先对实验数据进行样条拟合，然后再按式（4-2）计算反应速率，结果除以吸收剂重量即得单位重量吸收剂的三氯苯去除速率，计算拟合结果见图 4-9。



a、b 的实验条件分别为：添加剂含量分别为 3wt.%、0wt.%；模拟废气流速都为 100ml/min；固定床温度分别 250℃、300℃；氧气含量都为 6%；废气初始浓度都为 0.0008g/l

图 4-9 去除反应速率与反应时间的关系

从图 4-9 可以看出，最初阶段由于吸收剂表面干净造成吸附作用显著，模拟废气中的三氯苯很快被物理吸附，表现为这两组实验三氯苯表观去除速率差别小、在同一数量级上；随着时间的延长吸收剂表面开始发生表面化学反应，特别是加入添加剂促进了三氯苯的分解反应速率，使得实验 a 的表观去除速率降低缓慢，没有加添加剂实验 b 的去除速率则迅速下降，实验 a 的去除速率到 60min 时速率为零；而实验 b 去除速率降到零只需 25min。去除效率下降，则一方面是由于添加剂组分的逐渐分解，逐渐失去了其氧化分解三氯苯的能力；另

一方面则是因为三氯苯分解产生脱出的氯元素可能化学吸附占据了部分吸收剂的活性位，使得吸收剂表面三氯苯的量减少，表面反应速率降低。

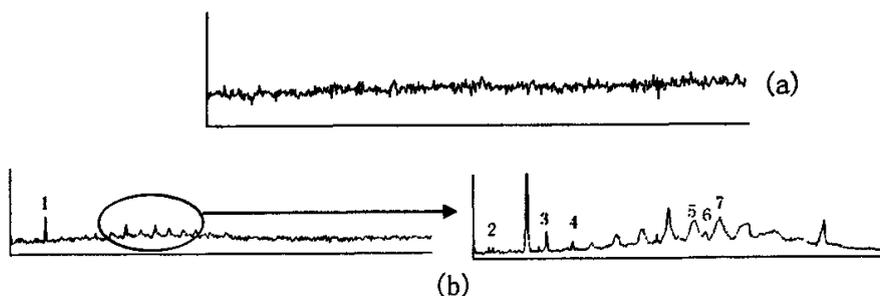
4.6 中间反应产物及反应机理分析

4.6.1 吸收剂表面物性

本研究所制备的吸收剂先由粉煤灰、石灰经消化，再将添加剂液相沉积在其表面而成。粉煤灰主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 等组成，因为含有大量非晶态的 SiO_2 和 Al_2O_3 ，所以被看作是一种火山灰。粉煤灰玻璃体中的大量硅、铝氧化物在碱的作用下逐渐活化， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 通过扩散到粉煤灰玻璃体表面，发生化学吸附和侵蚀，使玻璃体溶解，破坏硅氧、铝氧网络，激发出活性的 SiO_2 和 Al_2O_3 并与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用，发生火山灰反应，并在其表面生成一些胶凝状无定形物质，造成粉煤灰表面形成大量的空隙，孔容积及其比表面积也都增大。添加剂加入制备的吸收剂后，会与其表面发生物理化学吸附作用，使得吸收剂的活性位和添加剂进一步活化，高活性吸收剂表面结构见图 3-4。

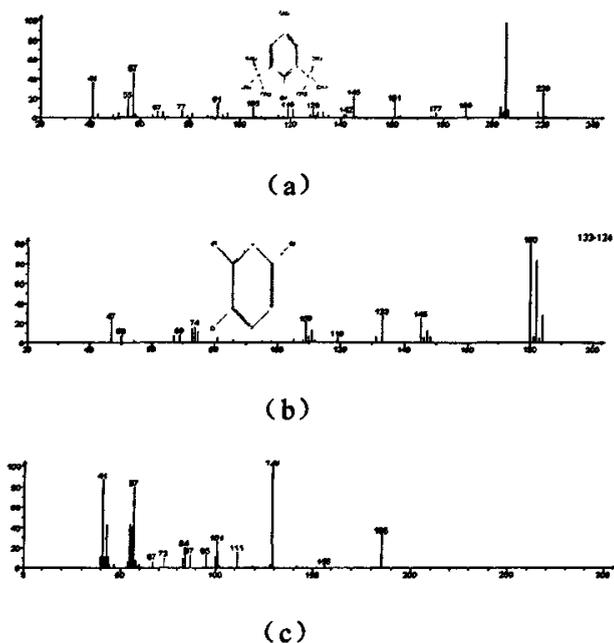
4.6.2 中间产物物质谱图

三氯苯在高活性吸收剂作用下，其最终产物为 H_2O 和 CO_2 ，然而由低浓度的三氯苯分解产生的含量少，实验干扰多，因此选择对反应后残留在吸收剂表面的高分子中间产物进行质谱分析，以便分析出三氯苯降解途径。降解三氯苯中间产物的质谱图如图 4-10、图 4-11 所示；



其中：a 反应前吸收剂表面有机物质谱图；b 反应后吸收剂表面有机物质谱图

图 4-10 吸收剂表面有机物色谱图



其中：a:1号峰，2,6-重(1,1-二甲基)-4-甲基-苯酚；b：2号峰，1,2,4-三氯苯；
c：4号峰为丁二酸，2,3-甲基一二丁基酯

图 4-11 主要中间产物的色谱图

Tuppurainen^[60] 研究证实一些分子结构与 PCDD/Fs 类似的前驱物(如氯苯、多氯联苯和三氯(苯)酚)可在飞灰表面生成 PCDD/Fs, K. Hell^[61] 认为 2, 4, 6-三氯(苯)酚在富含 Mg 盐的飞灰表面反应 15min 时生成量最大, 其中 PCDDs 的最佳温度为 300℃、PCDFs 的最佳温度为 350℃, 从图 4-10 和图 4-11 看出, 反应前吸收剂表面没有吸附大分子有机物, 而反应后的吸收剂表面没有检测出 PCDD/Fs 类物质, 主要物质是 2,6-重(1,1-二甲基)-4-甲基-苯酚(1号峰), 其次为少量的丁二酸, 2,3-甲基一二丁基酯和其结构类似的物质(3、7号峰处的物质), 少量未降解的三氯苯(2号峰), 5、6号峰处的物质为实验采用的色谱垫的物质成分, 这说明三氯苯反应生成 PCDD/Fs 类物质潜在途径被高活性吸收剂所阻断。

4.6.3 反应机理分析

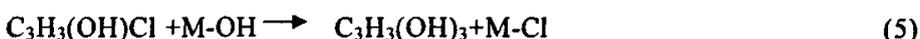
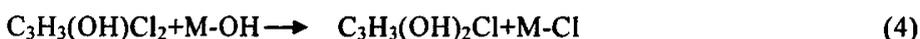
由上述分析可知, 反应后吸收剂表面仅为反应残留的大分子的环类和烷烃类物质, 而分子量较小的物质则由气体带出, 因此可推测三氯苯与“富氧型”高

活性吸收剂和其表面吸附水、添加剂，氧等可能发生脱氯和氧化两步反应：

水和氧在吸收剂表面的化学吸附： (1)

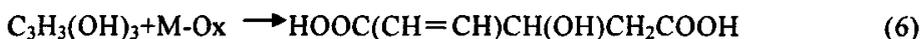


脱氯反应：

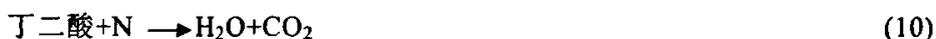
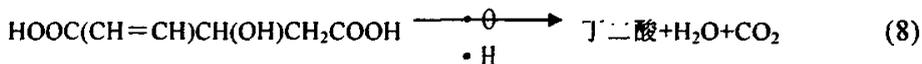


.....

氧化反应：



.....



其中 M 在此表示吸收剂表面活性位，N 为添加剂，M-OH、M-O_x 分别表示吸收剂表面羟基、吸附氧和表面晶格氧。吸附氧包括：O₂、O₂⁻、O⁻、以及 O₂⁻，一般氧是以电子受体的形式被吸附在表面的，温度越高，越易依次形成后续氧种；碱土金属的表面晶格氧能起电子转移作用，是氧化物催化的重要因素^[62]。开环后生成的小分子有机物及片段不稳定，一部分可能发生重排加氢反应生成少量烷烃和醇类物质，另一部分则矿化生成水和二氧化碳。生成的烷烃类和醇类物质和 C₃H₃Cl₂(OH) 反应生成 2,6-重(1,1-二甲基)-4-甲基-苯酚，少部分发生酯化反应生成丁二酸，2,3-甲基一二丁基酯类物质。反应生成的氯离子被高活性吸收剂表面的 Ca(OH)₂ 所吸收，阻断了 PCDD/Fs 的生成路径。

4.7 小结

所制备的高活性吸收剂去除三氯苯的最佳条件为：添加剂含量 3wt.%；废气流速 100ml/min；反应温度 250℃；废气初始浓度 0.0008g/l~0.00128g/l；氧气含量 6%。在最佳实验条件下，吸收剂在前 12min 内的去除效率在 60%以上，每克吸收剂的去除量为 0.111mg。前 10min 内最大平均去除效率为 81.71%；初步分析高活性吸收剂去除三氯苯反应机理得出，主要的中间产物是 2,6-重(1,1-二甲基)-4-甲基-苯酚，反应的最终产物为 CO₂ 和 H₂O，氯元素被高活性吸收剂表面的碱性物质吸收，阻断了 PCDD/Fs 生成路径。

第五章 结论与建议

5.1 结论

本实验选用 1, 2, 4—三氯苯作为 PCDD/Fs 的模型物, 实验达到了预期的理想结果, 具体结论如下:

(1) 对实验所涉及的理论知识进行了分析和推导, 得出了三氯苯挥发和液相物理吸收理论公式, 介绍了吸附和反应速率方程, 确定了实验的主要影响因素: 如温度、气体组分浓度及其性质、流体动力条件等因素都对实验结果影响较大, 高活性吸收剂表面性质及其在固定床中的填充状态也是不能被忽略的。另外, 三氯苯的物理吸收受环境温度影响较大, 实验时应保持实验外界环境不变。

(2) 在前期准备实验中得出了三氯苯的色谱检测条件, 确定了色谱检测的线性范围和检测限; 通过挥发实验说明此配气系统是稳定的, 连续挥发浓度的标准方差为 0.023, 每组实验之间三氯苯挥发浓度的标准方差为 0.045; 在三氯苯液相吸收实验中得出了物理吸收的时间线性范围并简化了气相三氯苯浓度计算式; 制备了高活性吸收剂并估算其比表面积在 $50\sim 90\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

(3) 固定床实验中确定了三氯苯去除反应的最佳实验条件: 添加剂 3wt.%; 废气流速 100ml/min; 反应温度 250°C ; 三氯苯浓度 $0.0008\sim 0.00128\text{g/l}$; 氧气含量 6%。在最佳实验条件下, 在前 12min 内的去除效率保持在 60% 以上, 前 10min 内最大平均去除效率为 81.71%, 每克吸收剂的最大去除量约为 0.111mg。

(4) 添加剂加入方式以及加入量会影响吸收剂表面活性位的分布和数量; 但增加了三氯苯的分解反应速率; 当添加剂含量超过 3wt.% 后, 吸收剂对三氯苯分解氧化作用达到饱和, 三氯苯的反应速率增加缓慢或有所降

(5) 固定床温度低时, 三氯苯的去除主要是物理吸附作用, 在 250°C 左右时, 化学吸附作用显著, 并且三氯苯分子被活化开始发生化学分解氧化。停留时间越长, 去除效率越高; 但增大气体流量可增加反应速率。因此, 在实验时应根据不同的实验要求选择不同的停留时间。

(6) 废气中氧气含量对三氯苯的影响复杂, 不同实验条件下的变化规律不

同。

(7) 三氯苯浓度 0.0008g/l 以上时, 反应速率基本达到恒定; 空间速度对三氯苯去除效率的影响小。

(8) 停留时间越长, 去除效率越高, 在实验气体流速范围内, 反应速率受外扩散控制。

(9) 初步分析高活性吸收剂去除三氯苯反应机理得出, 主要的中间产物是 2,6-重(1,1-二甲基)-4-甲基-苯酚, 反应的最终产物为 CO_2 和 H_2O , 氯元素被高活性吸收剂表面的碱性物质吸收, 阻断了 PCDD/Fs 生成路径。

(10) 三氯苯挥发公式拟合结果说明, 挥发载气浓度收液面传质作用的负面影响, 随着流量的增大, 其传质影响变小; 紊流传质作用越大, 三氯苯浓度也就越稳定。当挥发温度为 50°C 、流量在 0.26ml/s 以上时, 载气浓度与饱和浓度的比值约为 0.16。

5.2 建议

(1) 改进对高活性吸收剂制备方法并表面成分进行分析, 探讨对三氯苯分解其主要作用的物质或元素, 提高吸收剂的反应时间。

(2) 进一步研究氧气含量对三氯苯的影响, 分析其影响机理。

(3) 研究三氯苯反应动力学, 建立固定床脱除三氯苯的数学模型。

参考文献

- [1] 颜丽辉, 吴银彪, 城市生活垃圾处理带来的二次污染问题, 中国环保产业 2003 (4): 16~17
- [2] 人大环保执法报告触目惊心 十一五指标恐落空, <http://news.sohu.com> 搜狐新闻
- [3] 我国垃圾焚烧发电状况及政策分析, <http://www.drcnet.com.cn> 国务院发展研究中心信息网
- [4] 珠江三角洲环境保护专题规划(下), <http://www.drcnet.com.cn> 国务院发展研究中心信息网
- [5] 张记市, 谢刚, 王华, 垃圾焚烧烟气调查及控制技术, 环境导报, 2002, 5: 22~24
- [6] Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases: second edition, Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants First meeting 2005: 95~104
- [7] M. B. Chang, K.H. Chi, S.H. Chang, Y. W. Chen. Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan. Atmospheric Environment, 2004, 38:2535~2544;
- [8] 徐刚, 牛学峰, 黄俊等, 持久性有机污染物—新的全球性环境问题, 北京: 科学出版社, 2005: 217~227;
- [9] H. Kaupp, M.S. McLachlan. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. Chemosphere, 1999, 38: 3411~3421;
- [10] M. Matsui, Y. Kashima, M. Kawano, M. Matsuda et al. Dioxin-like potencies and extractable organohalogen (EOX) in medical, municipal and domestic waste incinerator ashes in Japan. Chemosphere, 2003, 53: 971~980;
- [11] 赵玉杰. 城市垃圾焚烧炉中二恶英的污染控制. 青海大学学报(自然科学版), 2002, 20(5): 22~24;
- [12] S.M. Hays, L. L. Aylward. Dioxin risks in perspective: past, present, and

- future. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2003, 37: 202~217;
- [13] 傅立珩, 生活垃圾焚烧烟气污染物的控制与处理工艺, 环境卫生工程, 200513(2):55~58
- [14] C.W. Davy. Legislation with respect to dioxins in the work place. *Environment International*, 2004, 30: 219~233;
- [15] 陈彤, 李晓东, 严建华等. 五氯酚在飞灰表面低温反应生成二恶英特性. *化工学报*, 2004, 55(10):1696~1907;
- [16] 石谊双, 李晓东, 陆胜勇等. 硫对垃圾焚烧过程中二恶英生成的抑制作用. *能源与环境* 2005, 1: 36~41;
- [17] 钱原吉, 吴占松, 李福金. 垃圾焚烧中二恶英的生成条件与控制策略. *中国环保产业*, 2004, 2(增刊): 80~83;
- [18] 彭恩泽, 李晶晶. 二恶英类物质污染及综合防治措施. *工业安全与环保*, 2005, 31(2): 19~29;
- [19] U. Quaß, M. Fermann, G. BrÖker. Steps towards a European dioxin emission inventory. *Chemosphere*, 2000, 40: 1125~1129;
- [20] U. Quaß, M. Fermann, G. BrÖker. The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results. *Chemosphere*, 2004, 54: 1319~1327;
- [21] T. Webster, P. connett. Dioxin emission inventories and trends: The importance of large point sources. *Chemosphere*, 1998, 37: 2105~2118;
- [22] I.V. Overmeire et al. Trace contamination with dioxin-like chemicals: evaluation of bioassay-based TEQ determination for hazard assessment and regulatory responses. *Environmental Science & Policy*, 2001, 4: 345~357;
- [23] R. Lohmann, P. A. Brunciak, J. Dachs, et al. Processes controlling diurnal variations of PCDD/Fs in the New Jersey coastal atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 959~969;
- [24] 沈伯, 雄姚强. 垃圾焚烧中二恶英的形成和控制. *电站系统工程*. 2002, 18(5): 8~10;
- [25] M.B. Chang et al. Characterization of dioxin emissions from two municipal solid waste incinerators in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 279~286;

- [26] K. Sam-Cwan et al. Removal efficiencies of PCDD/Fs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators. *Chemosphere*, 2001, 43: 733~776;
- [27] J.J. Cudahy, R.W. Helsel. Removal of products of incomplete combustion with carbon. *Waste Management*, 2000, 20: 339~345;
- [28] E. Abad et al. Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona. *Chemosphere*, 2003, 50: 1175~1182;
- [29] L.C. Wang et al. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants. *Chemosphere*, 2003, 50: 123~1129;
- [30] 吴西宁, 田洪海等. 催化氧化脱除垃圾焚烧烟气中二恶英类的研究. *工业催化*, 2004, 12(9):47~50;
- [31] M.B. Chang et al. Evaluation of PCDD/F congener distributions in MWI flue gas treated with SCR catalysts. *Chemosphere*, 2004, 55: 1457~1467;
- [32] R. Weber et al. Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅+WO₃ catalysts. *Environmental*, 1999, 20: 249~256;
- [33] M.K. Kim, P.W. O'Keefe. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents. *Chemosphere*, 2000, 41: 793~800;
- [34] C.H. Wu et al. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins: comparison of photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 2004,B114: 191~197;
- [35] C.H. Wu et al. Photodegradation of tetra- and hexachlorodibenzo-*p*-dioxins. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,B120: 257~263;
- [36] 张建强. 二恶英的微生物降解. *重庆环境科学*, 2003, 25(10): 70~73;
- [37] S. Babko-Malyi. Ion-drift reactor concept. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65~66: 231~246;
- [38] J.S. Chang. Next generation integrated electrostatic gas cleaning systems.

Journal of Electrostatics, 2003,57: 273~291

- [39] 温州处理生活垃圾新举措 城市垃圾全部用来发电, <http://www.chinagateway.com.cn> 中国发展门户网
- [40] 瑞恩 P.施瓦茨巴赫主编,王连生译,环境有机化学,化学工业出版社,2004年
- [41] 魏文德主编. 有机化工原料大全(第二卷). 化学工业出版社. 1990: 531~537
- [42] 陈晋南, 传递过程原理, 化学工业出版社, 2004: 284~313
- [43] 王连生, 有机污染化学, 高等教育出版社, 2004: 760~780
- [44] 伍钦, 钟理, 传质与分离工程, 华南理工大学出版社, 2005: 329~342
- [45] 王安杰, 周裕之, 赵培, 化学反应工程学, 化学工业出版社, 2005: 99~132
- [46] 赵毅, 孙小军等, 烟气同时脱硫脱硝的高活性吸收剂的表征及脱除机理研究, 中国科学 E 辑 技术科学, 2006, 36 (3): 326~340
- [47] 赵毅, 马双忱等, 利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究, 中国电机工程学报, 2002, 22 (3): 108~112
- [48] 赵毅, 马双忱, 黄建军等, 高活性吸收剂脱硫和脱氮实验及机理研究, 中国电机工程学报, 2003, 23 (10): 236~240
- [49] 沈钟, 王果庭, 胶体与表面化学[M], 北京: 化学工业出版社, 1997, 197~249
- [50] 顾惕人等, 表面化学[M], 北京: 科学出版社, 1994, 15~20
- [51] 智瑞敏, 城市生活垃圾焚烧发电的烟气净化工艺设计, 中国科技信息, 2005, 17: 107
- [52] 蔡晓利, 赵爱华主编, 固体废物焚烧技术, 北京: 化学工业出版社, 2006: 141~152
- [53] 陆胜勇, 徐旭, 李晓东等, 环境科学学报, 2002, 1 (22): 123~125
- [54] 黄伟, 烟气和大气中小颗粒污染及颗粒物中多环芳烃研究, 浙江大学硕士论文: 54~62

- [55] 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊, 共存污染物对 1,2,4-三氯苯在 CTMAB-膨润土上吸附的影响, 环境科学学报, 2006, 26 (4): 613~619
- [56] 亚当森(美), 顾惕人(译), 表面的物理化学, 北京: 科学出版社, 1984, 250~254
- [57] 苏勉曾, 固体化学导论, 北京: 北京大学出版社, 1987, 245~257
- [58] 吴越, 催化化学(增补重印)(上册), 北京: 科学出版社, 1998: 77~85
- [59] 王遵敬, 陈民, 过增元. 挥发与凝结现象的分子动力学研究[J], 西安交通大学学报.2001, 35 (11): 1126~1130
- [60] Kari Tuppurainen, Ismo Halonen et al. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A Review, Chemosphere, 1998, 36(7): 1493~1511;
- [61] K. Hell, L. Stieglitz, Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash: oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds, Chemosphere 2001,42 :697~702
- [62] 吴越, 催化化学(增补重印)(下册), 北京: 科学出版社, 1998: 820~845

致 谢

本文是在导师赵毅教授的悉心指导下完成的，导师广博的学识、严谨的治学态度使我获益良多。我能够顺利完成学业与导师的帮助和鼓励是分不开的。在此，谨向赵老师表示由衷的感谢。

常爱玲老师对我的实验工作给予了热情的帮助，在此，向常老师表示衷心的感谢。

感谢刘松涛师兄、左静、于欢欢等同学在论文的实验部分给与的无私帮助。值此论文完成之际，向所有关心我的各位师友、同学表示诚挚的谢意。

在学期间发表的学术论文情况

[1]赵毅, 张玉海, 闫蓓, 二恶英的生成与污染控制, 2006, 7 (11)

[2]赵毅, 赵音, 刘凤, 张玉海, 湿法同时脱硫脱销技术综述, 中国电力 (已录用)