

含肼废气的催化氧化作用研究

刘长林 逯端云 王心超

(化学与环境工程学系)

【摘要】 研究了以稀土与贱金属的复合氧化物为催化剂,对含肼废气的催化氧化作用,考察了废气中的肼浓度、空间速度、环境温度、氧浓度等因素对含肼废气净化效果的影响及这种催化剂的使用寿命。由此得出结论:当空气中肼浓度为 $4000 \text{ mg/m}^3 \sim 5000 \text{ mg/m}^3$, 环境温度为 14°C , 空间速度为 $10000/\text{h}$ 时,连续使用 100 h 以上,其净化率始终保持在 100% 。此外,还对催化剂进行了多批量及多批次冷启动考核,都得到了满意的结果。

【关键词】 含肼废气,氧化作用,催化净化

【中图分类号】 X701

0 引言

肼类化合物作为火箭燃料已有 20 多年的历史。国内外第二代战略武器——可贮存液体推进剂远程地对地导弹,无例外地都是用肼类化合物甲肼, (偏二甲肼与肼的混合物) 作为燃烧剂。在弹头、卫星姿态控制、轨道修正等方面,用小型火箭发动机作动力,这类发动机以肼为燃料,或者用肼作单元推进剂。近年来,根据对肼类化合物的动物毒性和致癌、致畸、致突变的研究结果,已数次修订了肼、甲基肼、偏二甲肼工作场所的允许浓度,要求越来越严了(见表 1)^[1]。

表 1 美国肼类化合物 TLV 值

阈值 mg/m^3

化合物	OSHA 标准 (1970 年提出)	ACGIH 标准 (1973 年提出)	NIOSH 标准 (1978 年提出)
肼	1.429	0.143	0.043
甲基肼	0.411	0.411	0.288
偏二甲肼	1.339	1.339	1.339

我国早在 60 年代就对肼类燃烧的毒性及其污水处理等方面做了大量的研究工作。但对含肼废气治理的研究却很少,有的单位则直接排放。这样,不仅危害操作人员安全,也污染环境。

肼具有中等偏高的毒性,对神经系统、肝脏都有损害,有轻度的溶血作用,并被怀疑为有致癌性^[2]。人类嗅觉为 $4.0 \text{ mg/m}^3 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$, 远高于允许的 TLV 值,因此,应当重视含肼废气的处理工作。基于这一点,在我校工作的基础上,又与航空航天工业部七院合作,共同研究了催化氧化法处理含肼废气的实用问题。

通常,象肼这样的强还原性物质,在催化剂作用下,可以被空气中氧所氧化,生成无害

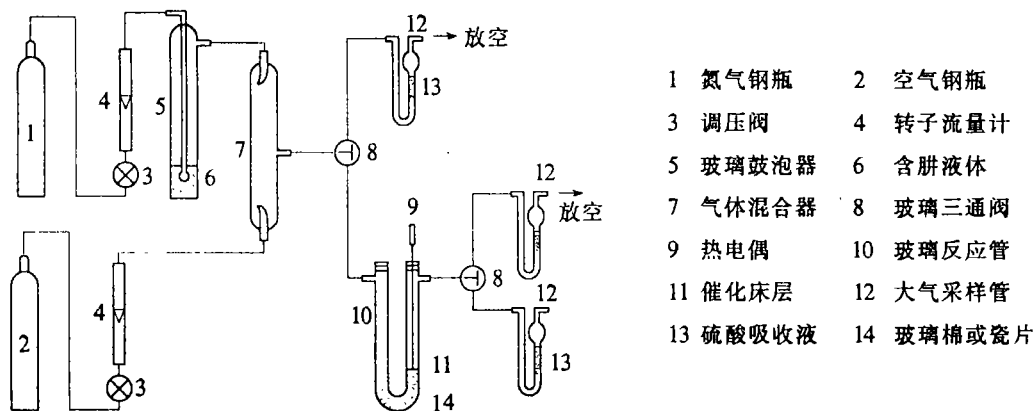
收稿日期: 1991-09-15.

的物质水和氮。本研究所用的催化剂是以氧化铝为载体,以稀土及其它过渡族金属氧化物为活性成分,而不是通常使用的液肼催化分解的贵金属铀催化剂。稀土催化剂来源广泛,价格低廉,制造简单,有广阔的开发前景^[3,4]。

1 实验部分

1.1 实验流程

实验研究流程如附图所示。



附图 催化氧化实验流程图

实验包括气体由钢瓶经氧气表流出,经阀门、流量计后进入鼓泡器。鼓泡器放在恒温水浴中,内装无水肼或肼的水溶液。两股气体在混合器内混合后,进入反应器(反应管中装有催化剂)。反应后的尾气经稀硫酸吸收后排空。通过三通阀可采集反应前后的气样,用对二甲苯甲醛比色法测定反应前后肼的浓度,进而求得净化率。

1.2 实验内容

以处理无水肼增压废气为目标,研究了废气中肼浓度、氧浓度、反应温度、空间速度对催化氧化反应的影响,并考核了催化剂的使用寿命,多次启动性及不同批次催化剂的性能。用反应后肼的净化率作为判断指标。

1.3 实验方法

将反应前后含肼气体分别用稀硫酸吸收,再用对二甲苯甲醛显色,分别测定出反应前后肼的浓度 C_0 和 C_x , 进而计算出净化率即

$$\eta \% = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100 \%$$

2 实验结果与讨论

2.1 肼浓度对净化效果的影响

考核肼浓度为 $30 \text{ mg/m}^3 \sim 3000 \text{ mg/m}^3$ 时,催化剂的净化效果,其结果见表 2。

其它实验条件是载气为空气,反应温度为 10°C , 空间速度为 $10000/\text{h}$ 。

由表 2 看出,当空气中肼浓度在 $30 \text{ mg/m}^3 \sim 3000 \text{ mg/m}^3$ 范围内,通过催化氧化后,排

气中胂浓度小于 1 mg/m^3 。这表明本催化剂既可以净化低浓度含胂废气，也能净化高浓度含胂废气。

表2 不同胂浓度对净化效果的影响

C_0	30 ~ 40				150 ~ 200				2000 ~ 3000			
C_x	0.60	0.66	0.51	0.39	0.55	0.62	0.48	0.51	0.55	0.15	0.12	0.22
$\eta\%$	98.3	98.1	98.5	98.9	99.7	99.6	99.7	99.8	~100	~100	~100	~100

2.2 氧浓度对净化效果的影响

实验结果见表3。用普通氮气处理含胂废气时，催化剂本身对胂有较强的吸附作用，表现在初始排放时，胂浓度很低，后来则急剧上升。若将用空气通入催化剂层，则胂的氧化反应猛烈进行，床层温度高达 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 。这表明，在空气存在时，催化剂有很好的氧化活性。当载气中氧浓度高于4%时，对胂的净化效果已接近100%。

表3 不同氧浓度对净化效果的影响

反应时间	普通氮气		氧浓度4%		氧浓度10%		空气	
	C_x	$\eta/\%$	C_x	$\eta\%$	C_x	$\eta/\%$	C_x	$\eta/\%$
2	0.18	~100	1.28	~100	0.15	~100	0	100
5	58.33	90.14	0.88	~100	0.22	~100	0	100

其它实验条件： C_0 为 $3000 \text{ mg/m}^3 \sim 5000 \text{ mg/m}^3$ ，反应温度为 13°C ，空间速度 $10000/\text{h}$ 。

2.3 环境温度对净化效果的影响

考核的反应温度为 8°C ， 14°C ， 20.5°C ，催化剂对含胂废气的净化性能，实验条件及实验结果见表4。

表4 反应温度对净化效果的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	空速/ $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	氧浓度/ $\%$	$C_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_x/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta/\%$
8	10000	21	30 ~ 40	2.39	95.1
				1.99	92.2
				1.80	94.6
14	20000	4	4000 ~ 5000	0.60	~100
				0.35	~100
				0.33	~100
20.5	20000	4	4000 ~ 5000	0.07	~100
				0.09	~100
				0.05	~100

由表4中看出，环境温度为 8°C 时，胂的净化率只有92% ~ 95%，排气中胂浓度大于 1 mg/m^3 。当反应温度为 14°C 以上时，排气中的胂浓度只有 0.1 mg/m^3 ，胂的净化率接近100%，已达到美国 ACGIH 1973 年提出的阀限值。看来，本催化剂只要反应温度高于 14°C ，对胂的净化作用已接近完全。

2.4 空速对净化效果的影响

实验研究了空速为 10 000/h, 20 000/h 和 40 000/h 时, 催化剂对胂的净化效果. 其它实验条件及实验结果见表 5.

表 5 空速对胂净化效果的影响

反应温度/℃	空速/ $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	胂浓度 $C_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_x/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta/\%$	实测床温度/℃
13	10 000	3 000 ~ 5 000	0.90	~ 100	31
			1.28	~ 100	
			0.88	~ 100	
13	20 000	3 000 ~ 5 000	0.60	~ 100	43
			0.35	~ 100	
			0.33	~ 100	
13	39 750	3 000 ~ 5 000	0.30	~ 100	44
			0.20	~ 100	
			0.34	~ 100	

由表 5 看出, 当空速在 10 000/h ~ 40 000/h 范围内, 本催化剂对胂都有极高的净化效果. 同时表明这种稀土催化剂有很好的空速特性.

2.5 催化剂使用寿命的考核

在空速 10 000/h, 环境温度为 14℃, 胂浓度为 4 000 ~ 5 000 mg/m^3 时, 连续考核催化剂的性能达 102.5h, 其净化率始终接近 100%. 对催化剂在 10d 内, 启动了 8 次, 每次使用 5h, 其对胂的净化效果均可接近 100%. 这表明本催化剂有良好的使用寿命.

此外, 还考核了 6 批催化剂的使用性能, 均对胂有很好的净化效果, 说明本催化剂重复性好.

3 结论

1 在常温下使用本稀土催化剂, 可将含胂废气进行充分净化, 使达到日益严格的排放标准. 这表明, 用催化氧化法处理含胂废气是一种有效的、经济的办法, 可方便地用于胂的生产、贮存、应用等场合.

2 本稀土催化剂具有活性高、寿命长, 处理量大、制造简便、价格低廉等多种优点, 可广泛使用.

3 本研究系小型实验结果, 尚需扩大实验考核. 此外, 催化剂的微型结构也需进一步探索.

参 考 文 献

- 1 D/A 116680, 1980
- 2 国防科委后勤部编. 液体推进剂. 1979
- 3 程珊, 姜菊. 胂在稀土催化剂上的分解作用. 北京工业大学毕业论文, 1984
- 4 莱特 W 著; 程俊人译. 大气污染物分析. 北京: 科学出版社, 1981

参 考 文 献

- 1 牛庠均. 弹性力学的广义变分原理. 北京工业大学学报, 1989, 15(2): 1 ~ 11
- 2 曹维潞. 关于一种特殊形成状线性方程组的求解问题. 计算数学, 1978, 1: 74 ~ 79

New Form of the Finite Element(II)

Niu Xiangjun

(Department of Civil Engineering)

【Abstract】 Based on the generalilized variational principle of potential energy belonging to three independent argument and unknown functions of piecewise construction, we have established the new form of the finite element and obtained the discrete equations. Substituting between argument functions each other, other forms for the finite element can be obtained from the new form. The large united programme system is made by the new form of the finite element facilities.

【Key words】 form of the finite element, form of the boundary element, galarkin's form

上接 32 页.

Research for Catalytic Oxidation of Waste Gas Containing Hydrazine

Liu Changlin Ti Duanyun Wang Xinchao

(Department of Chemistry and Environmental Engineering)

【Abstract】 Using composite oxides of the Rare Earth and Cheap metals as catalyst, this paper studied the catalytic oxidation of waste gas containing hydrazine. The influence of hydrazine concentration in waste gas, space velocity, environmental temperature, oxygen concentration on the purification efficiency was discussed. The usefull life of the catalyst was also investigated. When the hydrazine concentration in air is 4000 ~ 5000 mg/L , environmental temperature is 14 ℃ , space velocity is 10000/h, the purification efficiency keeps 100% for more than 100h. The quantity experiment and cold operation investigation both give satisfied results.

【Key words】 waste gas containing hydrazine, oxidation, catalytic purification