第3卷 第4期
1984年8月

环 境 化 学
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Vol. 3, No. 4
August 1984

催化分解法治理溴甲烷废气的研究

李德 程勇 钱华 朱玉梅

（上海市环境保护科学研究所）

摘 要

熏蒸杀虫后的溴甲烷废气散发后严重污染环境，采用催化分解法可将废气净化。8342催化剂在空速10000小时$^{-1}$、反应温度≥250℃、进口气含溴甲烷2000—20000ppm条件下，其溴甲烷转化率＞97%。溴甲烷的分解产物——溴和溴化氢可用碱性溶液完全吸收，吸收液中添加尿素后可提高吸收容量，并可将溴和氢氧化钠作用生成的溴酸钠和次溴酸钠还原成溴化钠，从而做到吸收饱和后的溶液无毒排放。8342催化剂不含贵金属，价格便宜，性能良好。

溴甲烷废气的治理方法可分为四大类[1-4]：燃烧分解，催化分解，溶剂吸收，吸附剂吸附。其中，燃烧分解需要600—900℃的高温，要将大量的废气加热到这样高的温度需耗费大量能量，在通常条件下，此法是不适宜的。溶剂吸收法需采用昂贵且毒性较大的有机溶剂（如乙醇胺），使用时很难避免大量溶剂蒸气随尾气排入大气污染环境。此外，吸收液的后处理手续繁杂，给整个操作带来很多麻烦，故此法也不可取。吸附剂吸附法主要是采用活性炭作吸附剂，在常温下进行废气净化是此法最大的优点，但进行活性炭再生时操作较麻烦，控制较严格，脱附气中的溴甲烷仍需进行回收（需冷冻至－20℃以下）或净化处理（燃烧分解或催化分解），再生时需使用过热蒸气、热氮气或热烟道气，而通常使用溴甲烷熏蒸剂的仓库都不具备这种手段，因此该法也难以实施。催化分解法只需250—300℃左右的反应温度，耗能不多。另外，催化反应器体积较小，分解产物经碱性溶液吸收后尾气即可排放，无二次污染和后处理问题。

催化分解的关键是研制一种对溴甲烷氧化分解反应催化活性高的催化剂。我们研制成功的8342催化剂，在高空速、低温下活性高，性能已超过文献报导[4,5]。在催化剂的作用下，溴甲烷氧化分解的反应温度可由600—900℃降至300℃以下，反应方程式为：

$$4CH_3Br + 7O_2 \rightarrow 2Br_2 + 4CO_2 + 6H_2O$$

$$2CH_3Br + 3O_2 \rightarrow 2HBr + 2CO_2 + 2H_2O$$

以生成Br_2的反应为主。

分解产物Br_2和HBr可用NaOH溶液吸收：

$Br_2 + 2NaOH \rightarrow NaBr + NaBrO + H_2O$

$3Br_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$

$HBr + NaOH \rightarrow NaBr + H_2O$

如在吸收液中添加尿素，则可促进吸收反应，提高吸收容量，并可将溴酸钠和次溴酸钠还原成溴化钠，使吸收饱和后的废液做到无毒排放：

$4(NH_2)_2CO + 3Br_2 + 4H_2O \rightarrow 6NH_4Br + 4CO_2 + N_2$

$(NH_2)_2CO + 2HBr + H_2O \rightarrow 2NH_4Br + CO_2$

$(NH_2)_2CO + 3NaBrO \rightarrow 3NaBr + CO_2 + N_2 + 2H_2O$

$(NH_2)_2CO + NaBrO_3 \rightarrow NaBr + CO_2 + N_2 + 2H_2O$

实 验

一、催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂，浸渍方式有常压浸渍和真空浸渍两种。载体采用上海、天津、沈阳产的碱法或酸法γ-Al_2O_3，以及TiO_2。活性组份采用铜盐和铬盐等。浸渍液浓度为1—20%，焙烧温度为300—400℃。

二、评价装置

采用常压积分反应器。将内径8.5毫米的硬质玻璃反应器置于管式电炉内，炉膛内有一铜质块状炉，使恒温区长达60毫米。电炉温度用WZK可控硅温度控制器自动控制，保持温度波动范围小于0.5℃。

用玻璃钢气瓶配制好一定浓度范围的溴甲烷—空气混合气，再用另一路钢瓶空气稀释至试验要求的浓度，两路气体的流量用减压阀和针型调节阀调节，用微量转子流量计指示，然后经过负压混合器、缓冲瓶和缓冲器充分混合均匀进入反应器。反应器出口接一水冷冷凝分离器以分离反应产物中的水份，然后经过两只串联的鼓泡式吸收瓶，反应产物中的Br_2和HBr即被碱性吸收液完全吸收，不被吸收的残余反应物溴甲烷和空气经

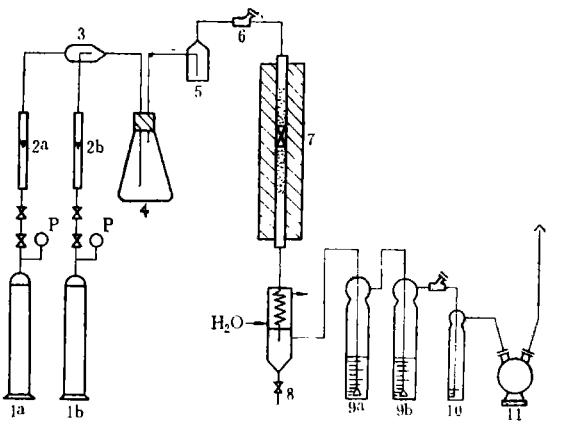

图1 小试验装置流程示意图

1a. 含溴甲烷空气；1b 空气；2a,b 转子流量计；3. 混合器；4. 缓冲瓶；5. 缓冲器；6. 取样口；7. 管式电炉；8. 冷凝分离器；9. a,b. 吸收瓶；10. 水封；11. 湿式流量计

湿式流量计计量后放空。

在反应管进口处取样测定反应前气体中溴甲烷的浓度，在吸收瓶出口处取样测定反应后气体中剩余溴甲烷的浓度，从而算出催化剂对溴甲烷的转化率，这也是整个治理工艺对溴甲烷的净化率。

小试验评价装置流程示意图见图 1 。

三、评价条件

催化剂：粒度－20目—＋40目，装填量 2 毫升(低空速条件试验时装 4 毫升)，床层高度30—32毫米，管径/粒径＝9.4—19，层高/管径＝3.5—3.8，床层上下充填－10目—＋20目石英砂。

压力：常压

反应温度：250℃

空速：10000时$^{-1}$

进口气溴甲烷配入浓度：2000ppm。

床层温度升到后开始通气，通气后使流量稳定，15分钟后开始取样分析。用医用注射器取样，一般进口气取 2 毫升，出口气取20毫升，每次测定两个平行样，隔 1 小时左右测定一次转比率，每次试验重复三次以上，取平均值。

四、分析方法

溴甲烷含量的测定采用硝酸银比浊法（后用色谱法进行对照）。

气体中的溴甲烷可被含KOH的乙醇溶液吸收生成KBr而固定下来，加入硝酸银即生成AgBr 沉淀。采用930荧光光度计测定AgBr 沉淀产生的散射光强度即可定量测定溴甲烷含量。

结 果 与 讨 论

一、催化剂的评选结果

在上述规定的评价条件下，筛选出性能较好的 8342 催化剂，其溴甲烷转比率为97.9%。

8342催化剂的物化性质：外形为淡黄绿色球状（ϕ3.5—5 毫米）；堆比重 0.95公斤/升；机械强度为点压 8.9 公斤/颗；化学组成：以Al_2O_3为载体，铜和铬的复盐为活性组份，烧失重为 3 %；比表面250米^2/克；孔容0.27毫升/克。

二、催化剂条件试验

1．反应温度的影响　在规定的评价条件下，只改变反应温度，其它条件不变，测得转化率如图 2 所示。从图 2 可见，250℃时转化率即达97%以上；低于250℃，反应温度对催化剂的活性影响很大，转化率随反应温度的降低急剧下降；250℃以上，反应温度对催化剂活性影响很小，300℃时转化率即达99%以上。

2．空速的影响　在规定的条件下，只改变空速，其它条件不变，测得转化率如图 3 所示。

由图 3 可知，空速为10000时$^{-1}$，转化率即达 97%以上；降低空速，转化率略增高，但

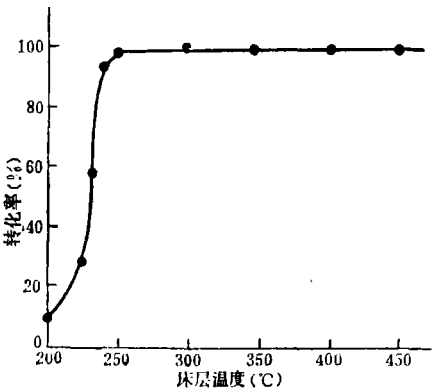

图2 反应温度对转化率的影响

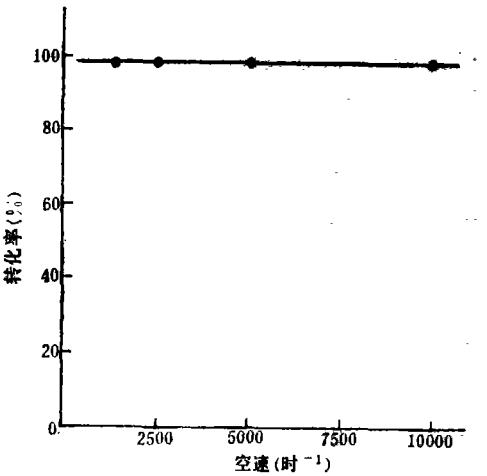

图3 空速对转化率的影响

变化不大。

3．进口气中溴甲烷浓度的影响 在规定的评价条件下，只改变进口气中溴甲烷的配入浓度，其它条件不变，测得转化率如图4所示。由图4可见，进口气中溴甲烷浓度在2000—20000ppm范围内，转化率变化很小(98.3—99.3%)。

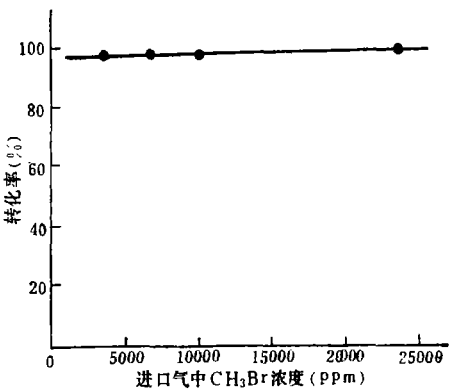

图4 溴甲烷浓度对转化率的影响

三、吸收液试验

为测定吸收液组成对吸收液吸收容量的影响，特进行如下试验：8342催化剂装填量2毫升，反应温度250℃，空速10000时$^{-1}$，进口气中溴甲烷含量(平均值)2370ppm，进口气流量320毫升/分。在此条件下，测定一定体积吸收液吸收溴甲烷分解产物Br_2和HBr至饱和的通气时间（吸收时间）。对相同体积的吸收液，吸收时间长短表示其吸收容量大小，测得结果如图5所示。从吸收时间和气体流量、气体中Br_2、HBr含量还可算出吸收Br_2、HBr的总量（以CH_3Br计），从吸收液体积和组份含量可算出溶液中NaOH量，这样即可算出每种吸收液的吸收比值，即每克NaOH吸收Br_2、HBr的毫克数（以CH_3Br计）。测得结果如图6所示。

从测得结果可知，随着吸收液中NaOH 浓度的增加，吸收液的吸收时间增加；同

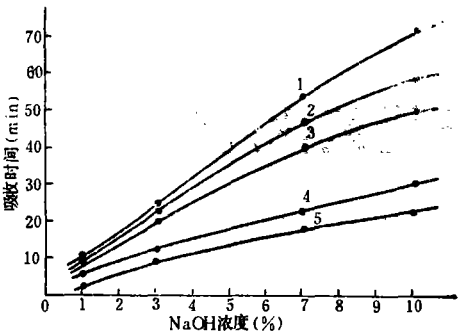

图5 吸收液组份含量对吸收时间的影响

1. 尿素浓度10%；2. 尿素浓度5%；3. 尿素浓3%度；4. 尿素浓度1%；5. 尿素浓度0%。

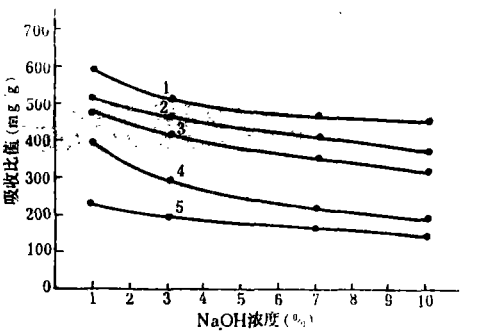

图6 吸收液组份含量对吸收比值的影响

1. 尿素浓度10%；2. 尿素浓度5%；3. 尿素浓度3%；4. 尿素浓度1%；5. 尿素浓度0%；

时，随着吸收液中尿素加入量的增加，吸收液的吸收时间也增加。另外，吸收液中NaOH 浓度增加，其吸收比值有所降低。考虑到吸收液的使用时间不宜太短，故吸收液的组份含量以10%NaOH、5—10%尿素为宜。

四、结论

1．实验室试验结果表明：采用催化分解串联碱性溶液的吸收工艺可将溴甲烷废气净化，净化率达97%以上。此法工艺合理，简易可行，耗能较少，无二次污染。

2．初步研制成功的8342催化剂对溴甲烷的催化分解具有良好的催化活性。在≥250℃，空速为10000时$^{-1}$，进口气中溴甲烷含量在2 000—20000ppm 条件下，其溴甲烷转化率达97%以上。

3．8342催化剂制备工艺简便，原料易得，产品性能稳定，机械强度较好，可供中试作进一步考察。

4．溴甲烷催化分解的产物 Br_2 和HBr 可用碱性溶液完全吸收，吸收液中添加尿素后可大大提高其吸收容量，而且可将NaOH溶液吸收生成的NaBrO和 $NaBrO_3$ 还原生成NaBr，从而使吸收饱和后的废液做到无毒排放。吸收液的组份含量以10%NaOH、5—10%尿素为宜。

参考文献

〔1〕铃木　实，公开特许公报，昭50-159462。
〔2〕石橋俊则，公开特许公报，昭49-94615。
〔3〕諏方内正名，公开特许公报，昭54-48701。
〔4〕小田吉男，公开特许公报，昭51-147469。
〔5〕小田吉男，公开特许公报，昭52-4470。

1984年4月2日收到。