

# 湿法脱硫中应用蒸汽相变原理 协同脱除 PM<sub>2.5</sub> 的技术分析

杨林军, 张霞, 孙露娟, 张宇, 颜金培, 沈湘林

(东南大学洁净煤发电与燃烧技术教育部重点实验室, 江苏南京 210096)

**摘要:** SO<sub>2</sub>、PM<sub>2.5</sub> 是燃煤的主要污染物, 实现两者的同时高效脱除具有重要现实意义。依据蒸汽相变促进 PM<sub>2.5</sub> 凝并长大的原理及湿法脱硫工艺特征, 对湿法脱硫系统中应用蒸汽相变原理协同脱除 PM<sub>2.5</sub> 的可行性及技术方案加以分析; 指出改进湿法脱硫操作条件、促进脱硫净化湿烟气达到过饱和、添加润湿剂、采用低表面能材料作相变凝结室壁面等措施, 有望协同实现脱除 SO<sub>2</sub> 和促进 PM<sub>2.5</sub> 凝并长大并高效脱除的目的。

**关键词:** 蒸汽相变; 湿法脱硫; PM<sub>2.5</sub>; 协同脱除

中图分类号: X51

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)11-0023-04

## Analysis of cooperative removal of PM<sub>2.5</sub> by heterogeneous condensation in wet flue gas desulphurization

YANG Lin-jun, ZHANG Xia, SUN Lu-juan, ZHANG Yu, YAN Jin-pei, SHEN Xiang-lin

(Key Laboratory of Clean Power Generation and Combustion Technology of the Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** SO<sub>2</sub> and PM<sub>2.5</sub> are the main contaminants from coal combustion, and it is advantageous simultaneously to remove both types of contaminants from flue gas in a single method stage. The possibility and technical approach to simultaneous removal of PM<sub>2.5</sub> by heterogeneous condensation in wet flue gas desulphurization (WFGD) system are analyzed, based on the enlargement of PM<sub>2.5</sub> by the heterogeneous condensation and WFGD process. It is pointed out that there exist prospects in simultaneously removing PM<sub>2.5</sub> with high efficiency in WFGD by the following ways: improving the operating conditions of WFGD, achieving supersaturation of humid flue gas, addition of wetting agent, application of the material with low surface energy as substrate of PM<sub>2.5</sub> condensation growth chamber.

**Key words:** heterogeneous condensation; WFGD; PM<sub>2.5</sub>; cooperative removal

SO<sub>2</sub>、PM<sub>2.5</sub> 是燃煤产生的主要污染物, SO<sub>2</sub> 已有成熟的控制技术, 主要为湿法脱硫工艺, 占 80% ~ 85%, 而空气动力学直径小于 2.5 μm 的 PM<sub>2.5</sub> 的控制尚处于研发阶段, 技术发展的主要途径是设置预处理措施使 PM<sub>2.5</sub> 通过物理或化学作用长成较大颗粒后加以脱除; 其中, 应用蒸汽相变原理促使 PM<sub>2.5</sub> 凝并长大是重要的预处理技术, 其机理是: 在过饱和蒸汽环境中, 水汽以 PM<sub>2.5</sub> 微粒为凝结核发生相变, 使微粒粒度增大, 质量增加<sup>[1]</sup>。因此, 应用蒸汽相变预调节技术, 首先应建立过饱和水汽环境, 但单纯依靠添加蒸汽或冷却手段使烟气达到过饱和能耗过高, 需针对烟气中水汽含量较高的过程才有实用价值。在燃煤烟气湿法脱硫技术中, 需采用脱硫吸收液, 脱硫塔内存在的高温烟气与低温吸收液相接触,

发生强烈的传热传质现象, 高温烟气使部分吸收液气化, 烟气湿度增大, 烟气温度降低; 在通常情况下, 烟气经脱硫后温度由 80 ~ 150℃ 降至 40 ~ 60℃, 相对湿度由 5% ~ 10% 增至 90% ~ 95% 以上。因此, 将蒸汽相变预调节技术与现有燃煤烟气湿法脱硫技术结合是最有可能实现工程应用的重要 PM<sub>2.5</sub> 控制措施之一。本文对烟气湿法脱硫过程中协同实现 PM<sub>2.5</sub> 凝结长大并高效脱除的可行性和技术途径加以详细分析。

## 1 国内外研究现状及分析

### 1.1 利用蒸汽相变原理脱除细颗粒的研究

利用蒸汽相变作为脱除细颗粒的预调节措施在国外早已展开, 所采用的工艺路线主要为: 先通过添

收稿日期: 2007-08-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)资助项目(2002CB211604), 国家自然科学基金资助项目(20576020)

作者简介: 杨林军(1967-), 男, 博士后, 研究员, 从事燃烧污染控制研究, 025-83795824, ylj@seu.edu.cn。

加蒸汽、混合不同温度的 2 股饱和气体、冷却中高温湿气体等措施使水汽达到过饱和,使细颗粒发生相变凝结长大,然后用静电除尘器、旋风分离器、除雾器、洗涤塔等常规除尘技术脱除凝结长大的含尘液滴<sup>[1]</sup>。本文仅介绍蒸汽相变预调节技术与洗涤塔结合脱除细颗粒的主要研究现状。

1967 年, Rozen 等<sup>[2]</sup>设计了一种专门用于脱除超细微粒的筛板塔,该塔设备由交替布置的冷凝塔盘( $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 70^{\circ}\text{C}$ )和蒸发筛板塔盘( $40^{\circ}\text{C} \leq T \leq 85^{\circ}\text{C}$ )构成,在每层蒸发筛板塔盘下面设置蒸汽喷射管,每层冷凝筛板塔盘采用冷却水调节温度,含尘气流通过蒸发塔盘时含湿量增加,进入下一级冷凝塔盘时温度降低,使水汽达到过饱和,气流中的细颗粒发生相变凝结长大并由洗涤水脱除。1974 年美国 Calvert 等<sup>[3]</sup>进行了在模拟废气中添加蒸汽使之达到饱和状态,然后用筛板塔脱除  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒(粒径  $d_p < 2 \mu\text{m}$ )的研究,并首次提出了一种新型除尘器-流量力/冷凝洗涤器。Heidenreich 等<sup>[4-5]</sup>先使含 NaCl、石英或石蜡油等亚微米级微粒的气流达到饱和,然后进入多级串联的填料塔,各塔交替用热水、冷水喷淋,发现除石蜡油外,其余微粒均可达到 90% 以上的脱除效率。

以上研究都没考虑洗涤塔对气态污染物的脱除,且使用的微粒性质与燃煤  $\text{PM}_{2.5}$  有较大差异;另外,所采用的工艺路线主要适用于含湿量高的废气,如垃圾、污泥焚烧废气中颗粒物的脱除,不能直接应用于现有燃煤烟气湿法脱硫装置。一般,燃煤烟气含湿量在 5% ~ 10%,脱硫塔进口烟气温度大多在 80 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 。因此,欲使进口烟气达到饱和,需添加大量蒸汽或使烟气温度降低几十度,如以原烟气含湿量为 6%、脱硫塔进口温度 80 $^{\circ}\text{C}$  为例,需向 1  $\text{m}^3$  干烟气中添加 0.650 kg 蒸汽,或需将烟气温度降至 35 $^{\circ}\text{C}$  以下,能耗过高。

### 1.2 湿法脱硫系统脱除细颗粒的研究

目前,燃煤电厂普遍在除尘装置后安装湿法烟气脱硫(WFGD)系统,WFGD 系统不仅具有  $\text{SO}_2$  脱除效率高和适应性强等优势,还可协同脱除烟气中的颗粒物及其他有害成分。

近年来,国内外学者陆续开展了一些 WFGD 系统脱除细颗粒的研究。荷兰 Meij 等<sup>[6]</sup>研究发现,静电除尘器出口的烟气经 WFGD 系统后, $\text{PM}_{10}$  质量浓度由 WFGD 入口处的约 100  $\text{mg}/\text{m}^3$  降至出口的不足 10  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,而且出口处颗粒物含石膏和石灰石成分。西班牙 Alvarez 等<sup>[7]</sup>研究也发现,WFGD 系统对烟气

中颗粒物(主要为  $\text{PM}_{10}$ )的脱除效率可达 80% 以上。清华大学王琿等采用 Andersen 8 级撞击器对某 300 MW 燃煤电厂 WFGD 系统脱除细颗粒物的性能进行了分析测试,发现经过 WFGD 系统的喷淋洗涤后,颗粒物质量浓度由 85  $\text{mg}/\text{m}^3$  降至 23  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,粒径分布向小粒径方向迁移,质量比  $w(\text{PM}_{2.5})/w(\text{PM}_{10})$  由入口的 0.434 增至出口的 0.764,出口细颗粒中含约 7.9% (质量分数)的石膏颗粒和 47.5% (质量分数)的石灰石颗粒,但对  $\text{PM}_{2.5}$  的脱除效率并不高,且随粒径减小,脱除效率显著下降。

目前,WFGD 系统对细颗粒的脱除效率均基于 WFGD 系统进出口颗粒物质量浓度的变化,笔者测试除尘器出口烟气粒径分布发现,虽  $\text{PM}_{2.5}$  累积质量分数不到 10%,但颗粒数却占总颗粒物数的 98% 以上。因此,以颗粒数浓度为基准对于控制  $\text{PM}_{2.5}$  排放更有实际意义。WFGD 系统对细颗粒的脱除作用与脱硫塔结构、脱硫吸收液性质有很大关系,如石灰石-石膏湿法工艺,出口细颗粒含石灰石、石膏颗粒;氨法脱硫工艺,出口烟气颗粒含  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  等气溶胶颗粒。

综上表明,WFGD 系统可脱除烟气中的部分颗粒物,但难以有效脱除  $\text{PM}_{2.5}$ ,有关湿法脱硫过程中  $\text{PM}_{2.5}$  特性的变化、 $\text{PM}_{2.5}$  脱除性能及与具体湿法脱硫工艺的关系均有待深入研究。

### 1.3 利用蒸汽相变原理协同脱除细颗粒和气态污染物的研究

蒸汽相变预调节技术与洗涤塔结合不仅可脱除凝结长大的含尘液滴,还可脱除  $\text{SO}_2$  等气态污染物,但相关研究很少,仅见德国 BASF 公司等<sup>[8]</sup>公开的一项专利,采用的工艺路线与 1.1 节中的类似,即先使含尘气流达到饱和,然后由塔设备脱除细颗粒和气态污染物。因此,同样存在能耗高的缺陷。

## 2 湿法脱硫中应用蒸汽相变原理协同脱除 $\text{PM}_{2.5}$ 的可行性及技术方案

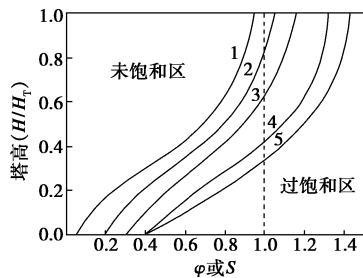
### 2.1 可行性分析

过饱和水汽以微小尘粒为凝结核发生相变,形成粒度较大的含尘液滴是普遍的物理现象,并同时产生扩散泳和热泳的作用,促使含尘液滴迁移运动,相互碰撞接触凝并长大,长大后的含尘液滴易通过惯性碰撞机理加以捕集。笔者采用拍摄速率为 10 000 帧/秒的高速显微摄像系统观察  $\text{PM}_{2.5}$  微粒在过饱和水汽中的凝结长大过程,发现在可凝结水汽质量浓度 10 ~ 20  $\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  微粒含量约  $5 \times 10^5$

个/cm<sup>3</sup>时,PM<sub>2.5</sub>微粒在50~100 ms内即可快速长大至3~5 μm以上。一般,湿法脱硫塔(包括除雾器、洗涤塔)难以有效捕集PM<sub>2.5</sub>,但对于3~5 μm以上的微粒脱除效率可达80%~90%以上。因此,结合现有湿法脱硫工艺,促使PM<sub>2.5</sub>微粒在脱硫塔或塔出口湿烟气中凝结长大,可望实现湿法脱硫过程中协同脱除PM<sub>2.5</sub>的目的。可从以下几方面来进行分析:

(1)湿法脱硫塔中PM<sub>2.5</sub>凝结长大并脱除

欲使PM<sub>2.5</sub>微粒在脱硫塔内发生凝结长大并脱除,首先需保证烟气在脱硫塔内可达到过饱和状态;为此,笔者利用Aspen软件对烟气含湿量沿脱硫塔的变化特性进行了分析计算(如图1),图中曲线1是针对现有脱硫塔典型操作条件的计算结果,曲线2~5是经调节进口烟气温度、湿度( $T_c$ 、 $\varphi$ )及进口吸收液温度( $T_L$ )得到;可见,烟气含湿量随塔高逐渐增加,但在现有的脱硫操作条件下,烟气含湿量始终低于饱和态,经调节后,则可使烟气在脱硫塔内达到过饱和,其过饱和度随进口烟气含湿量及进口烟气与吸收液温差的增大而提高,而一旦烟气达到过饱和,即可促使PM<sub>2.5</sub>快速凝结长大并被脱硫液、除雾器等高效脱除。



计算工况:1— $T_c = 90^\circ\text{C}$ 、 $\varphi = 0.08$ 、 $T_L = 50^\circ\text{C}$ ; 2— $T_c = 80^\circ\text{C}$ 、 $\varphi = 0.20$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ ; 3— $T_c = 80^\circ\text{C}$ 、 $\varphi = 0.30$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ ; 4— $T_c = 80^\circ\text{C}$ 、 $\varphi = 0.40$ 、 $T_L = 40^\circ\text{C}$ ; 5— $T_c = 80^\circ\text{C}$ 、 $\varphi = 0.40$ 、 $T_L = 30^\circ\text{C}$

图1 烟气含湿量沿脱硫塔的变化特性

(2)脱硫塔出口湿烟气中PM<sub>2.5</sub>凝结长大并脱除

湿法脱硫塔出口烟气温度通常在45~60℃,含湿量高达90%~95%。因此,在脱硫塔出口设置一相变凝结室,通过添加少量蒸汽或使烟气适当冷却即可达到过饱和状态,实现水汽在PM<sub>2.5</sub>微粒表面凝结长大,然后由除雾器脱除长大的含尘液滴。由图2所示的湿度图(其中,含湿量以1 kg干烟气计)可见,欲使烟气温度50℃、相对湿度90%~95%的湿烟气达到饱和状态,仅使烟气绝热冷却1.05~2.10℃或向1 kg干烟气中添加0.01~0.02 kg蒸汽

即可。

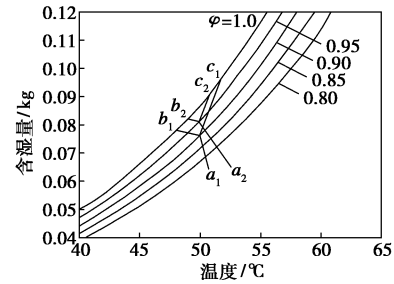


图2 出口湿烟气实现饱和过程示意图

(3)添加润湿剂促进水汽在PM<sub>2.5</sub>微粒表面核化凝结

相变凝结中,水汽以微粒为凝结核发生相变,促使微粒粒度增大,微粒表面的物化性质(特别是润湿性能)对核化性能及此后的凝结长大具有决定性作用。笔者研究发现<sup>[9]</sup>,燃煤PM<sub>2.5</sub>微粒属中等憎水性颗粒,添加润湿剂可明显降低水溶液对PM<sub>2.5</sub>微粒的相对接触角(见表1),改善润湿性能。采用高速显微摄像系统观察燃煤PM<sub>2.5</sub>微粒核化凝结长大过程,也发现当水汽中添加微量润湿剂时,微粒可长大至更大尺寸,达到相同粒度所需的水汽过饱和度可更低。

表1 水及润湿剂溶液在燃煤PM<sub>2.5</sub>微粒表面的

相对接触角						
润湿剂	SDBS	SDS	JFC	FS-310	Silanol w22	水
接触角/(°)	69.90	0.00	73.94	82.14	10.26	83.02

注:润湿剂添加质量分数为0.01%。

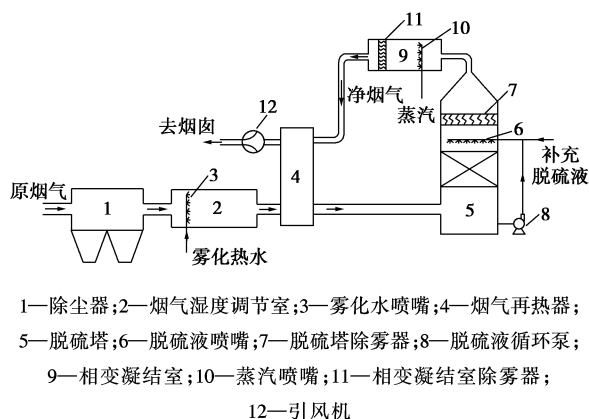
(4)低表面能材料增进相变效果

水汽在PM<sub>2.5</sub>微粒表面凝结的同时,也会在相变凝结室壁面凝结,减弱相变效果,并导致壁面受酸性污染物腐蚀;因此,探求促使水汽在PM<sub>2.5</sub>微粒表面凝结而抑制其在相变凝结室壁面凝结,进而增进相变效果及防止壁面结露腐蚀是应用蒸汽相变原理必须要解决的技术难题。水汽在固体表面的凝结性能主要取决于固体的表面能(临界表面张力),表面能越低,水汽越不易在其表面凝结,腐蚀性液体也越不易在其表面铺展;因此,低表面能材料具有增进相变和防腐双重功效。笔者分别采用不锈钢及聚四氟乙烯(PTFE)列管换热器作为相变凝结室进行实验,发现采用低表面能的PTFE可明显提高相变凝结效果。通常,一些高分子涂料、耐蚀塑料(如PTFE)表面能较低,有些已在脱硫工艺中作为防腐材料使用。因而,采用低表面能材料作为相变凝结室内壁面或壁面衬里、涂料,一方面可增进相变效果,同时还可

解决因酸性污染物结露而导致的腐蚀问题。

## 2.2 技术方案

基于上述分析,可采用图 3 所示的技术方案实现湿法脱硫中应用蒸汽相变原理协同脱除  $PM_{2.5}$ ;在除尘器与脱硫塔间设置烟气湿度调节室,添加适量粒径为  $20 \sim 30 \mu m$  的微细热水雾或少量蒸汽,利用高温烟气使雾化水完全气化,使烟气相对湿度由  $5\% \sim 10\%$  增至  $30\% \sim 40\%$ ,然后从脱硫塔底部进入脱硫塔,在脱硫塔内高温湿烟气与低温吸收液逆流接触,烟气被增湿冷却,在脱硫塔中上部达到过饱和状态,过饱和水汽以  $PM_{2.5}$  微粒为凝结核发生相变,使  $PM_{2.5}$  微粒粒度增大并被脱硫液、除雾器等捕集;烟气经脱硫及脱除部分  $PM_{2.5}$  后进入相变凝结室,在相变凝结室内注入适量蒸汽或设置冷却装置调节烟气过饱和度,使未脱除的  $PM_{2.5}$  发生相变凝结长大,由除雾器脱除凝结长大的含尘液滴。添加微量润湿剂降低  $PM_{2.5}$  凝结长大所需的水汽临界过饱和度,采用耐蚀的低表面能材料作为凝结室壁面或作为壁面衬里、涂料,以增进水汽在  $PM_{2.5}$  微粒表面凝结和防止壁面结露腐蚀;净化烟气经烟气再热器加热升温,由烟囱排放。另外,也可不专门设置相变凝结室,而是适当增加脱硫塔高度,增大脱硫塔顶部喷淋装置与除雾器间的空间,以此作为相变凝结室,并注入适量蒸汽,由塔顶部的高效除雾器脱除凝结长大的含尘液滴。



1—除尘器;2—烟气湿度调节室;3—雾化水喷嘴;4—烟气再热器;  
5—脱硫塔;6—脱硫液喷嘴;7—脱硫塔除雾器;8—脱硫液循环泵;  
9—相变凝结室;10—蒸汽喷嘴;11—相变凝结室除雾器;  
12—引风机

图 3 湿法脱硫中协同脱除  $PM_{2.5}$  技术路线示意图

为使上述技术方案能实现工程应用,应开展以下研究:

### (1) 电厂湿法脱硫系统对 $PM_{2.5}$ 的脱除作用

选取几家采用石灰石-石膏法、氨法、双碱法等典型湿法脱硫工艺的燃煤电厂,分析测试脱硫后  $PM_{2.5}$  微粒特性(如组成、浓度及粒径分布等)的变化及其脱除效果,并测试脱硫塔进出口烟气温湿度及

吸收液温度、液气比等操作参数,考察脱硫过程中烟气温湿度的变化特性。

### (2) 湿法脱硫工艺操作条件及烟气组分对 $PM_{2.5}$ 脱除效果、湿烟气相变特性的影响

参照图 3 搭建热态实验装置,系统研究不同操作条件(如脱硫剂、脱硫塔类型、进口烟气温湿度、脱硫液温度、液气比等)及烟气组分(如  $PM_{2.5}$  微粒浓度、烟气中酸性气态污染物等)下的烟气温湿度变化及相变特性、 $PM_{2.5}$  微粒特性的变化及其脱除效果,并重点考察脱硫剂及烟气中酸性气态污染物的影响,因为脱硫剂会改变溶液的平衡蒸汽压及表面张力、黏度等物化性质,酸性气态污染物(如  $SO_3$  等)一方面会使湿烟气露点温度升高,有利于相变,但同时会导致凝结室壁面腐蚀增强,从而获得湿法脱硫中实现  $PM_{2.5}$  凝结长大并脱除的优化条件及工艺;并进行添加微量润湿剂及采用不同的具有良好防腐性能的低表面能材料作为相变凝结室内壁面或壁面衬里、涂料的实验,筛选出高效实用的润湿剂,研发具有增进相变效果和防腐双重功效的低表面能壁面材料及衬里、涂料。

### (3) 搭建中试装置,进行湿法脱硫中协同脱除 $PM_{2.5}$ 的中试实验,为工业应用奠定基础。

## 3 结语

应用蒸汽相变原理促进细颗粒凝并长大是脱除  $PM_{2.5}$  的重要预处理措施,将该技术与现有烟气湿法脱硫系统结合具有重要应用前景。但已有的蒸汽相变技术研究所采用的脱除工艺、实现相变的措施、所研究的微粒特性等与在燃煤烟气实际应用尚存在较大差距,与湿法脱硫系统结合的研究尚未开展。依据蒸汽相变促进细颗粒凝结长大的原理及湿法脱硫工艺特征,采用以下措施有望实现湿法脱硫中协同促进  $PM_{2.5}$  凝结长大并高效脱除的目的:①改进湿法脱硫操作条件,如适当提高进口烟气含湿量、增大进口烟气与脱硫液温差,促进脱硫过程中烟气达到过饱和,使  $PM_{2.5}$  凝结长大并脱除;②促进脱硫净化高湿烟气达到过饱和;③添加润湿剂降低水汽核化临界过饱和度,采用低表面能材料促进水汽在微粒表面凝结。

## 参考文献

- [1] 杨林军,颜金培,沈湘林.蒸汽相变促进燃烧源  $PM_{2.5}$  凝并长大的研究现状及展望[J].现代化工,2005,25(11):22-26.

(下转第 28 页)

等<sup>[12]</sup>用  $V_2O_5$  为主催化剂、粗孔硅胶作载体,采用气相催化氧化法制备 2-MNQ, 2-MN 转化率达到 69%, 但 2-MNQ 选择性仅为 12%。

气相氧化法虽然可以实现连续化生产,且生产过程无污染物产生,但由于 2-MNQ 的收率降低、副产物多,且副产物分离困难,因此目前尚未见工业化的报道。如何开发出选择性更好的催化剂和载体,以控制氧化深度,提高氧化收率,是实施气相氧化法工艺的关键所在。

### 2.3 过氧化物氧化法

日本 Kuraray 公司<sup>[13]</sup>在醋酸、硫酸混合介质中,采用醋酸钨作催化剂,用 60% (质量分数) 的过氧化氢氧化 2-MN, 在 70℃ 下反应 30 min, 2-MN 的转化率为 96.2%, 2-MNQ 的收率为 64.7%。Wolfgang 等<sup>[14]</sup>在醋酸介质中用甲基三氧化铈为催化剂,用乙酸酐与过氧化氢的混合物为氧化剂催化氧化 2-MN 合成 2-MNQ, 在 40℃ 下反应 4 h, 2-MN 的转化率为 89%, 2-MNQ 的收率为 52%。法国学者 Rita 等<sup>[15]</sup>用金属卟啉作催化剂,在乙腈水溶液中用单过硫酸钾氧化 2-MN 制备 2-MNQ, 在 pH 为 5 的条件下反应 2 h, 2-MN 转化率为 86%, 2-MNQ 收率为 46%。波兰学者 Jan 等<sup>[16]</sup>在冰醋酸介质中,用三价铁作催化剂,用过氧化氢氧化 2-MN, 除生成目的产物 2-MNQ 外,还伴有副产物 6-MNQ 和 2-甲基-1,4-萘酚生成。

过氧化物均相催化氧化方法的主要缺点是催化剂价格昂贵,且未能回收并加以循环利用,生产成本太高。

为了解决催化剂的回收利用问题, Oscar 等<sup>[17]</sup>采用具有选择性氧化作用的沸石为载体、含铁和钛的化合物为活性成分,在丙酮介质中用过氧化氢催化氧化 2-MN, 原料的转化率为 45%, 产物的收率仅

为 37.4%。上述方法虽然解决了催化剂的回收问题,反应选择性也有所提高,但 2-MN 的转化率有待于进一步提高,且催化剂的再生比较困难,因此,工业化程度难以提高。

2004 年阿根廷学者 Oscar 等<sup>[18]</sup>报道了以具有选择性氧化的 Ti-MCM-41 为催化剂、乙腈作为溶剂、过氧化氢为氧化剂,催化氧化 2-MN 合成 2-MNQ 的方法,在实验条件下,产物的选择性可达 90%, 产物的收率为 60%, 但原料的转化率不高,而且反应过程中大量使用乙腈这种有毒物质作溶剂,因此限制了该工艺的进一步发展。印度学者 Sankarasubbier 等<sup>[19-20]</sup>在冰乙酸介质中用 60% 的过氧化氢直接氧化 2-MN, 反应在 100℃ 下持续约 3 h, 在不需要任何催化剂的情况下,产物的选择性可达 90% 以上,但由于在反应过程中过氧化氢的摩尔比很高,因此原料消耗大,生产成本高。诸爱士等<sup>[21-22]</sup>报道了在硫酸存在下,乙酸与过氧化氢首先反应得到过氧乙酸,然后再以过氧乙酸为氧化剂,在冰醋酸介质中氧化 2-MN, 在 70℃ 下反应 1.5 h, 2-MNQ 的收率为 40.7%, 质量分数为 98%。

以过氧化物为氧化剂的氧化体系最具吸引力,反应后不留残渣且清洁易得。很多学者和专家都致力于该方法的研究,也陆续发表了一些相关文章。但由于反应过程中过氧化物消耗量太大,且催化剂的回收和再生比较困难,生产成本过高;同时,由于大量使用冰乙酸作溶剂,对设备腐蚀性太强。因此该合成方法的工业化难度较大,有待于进一步研究和开发。

### 2.4 其他化学氧化方法

Shigekazu<sup>[23]</sup>报道了在乙腈溶剂中,以三氧化铬为催化剂,用高碘酸氧化 2-MN, 2-MNQ 的收率为 61%。

(上接第 26 页)

- [2] Rozen A M, Kostin V M. Collection of finely dispersed aerosols in plate columns by condensation enlargement [J]. *International Chemical Engineering*, 1967, 7(3): 464 - 467.
- [3] Calvert S, Jhaveri N C. Flux force/condensation scrubbing [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1974, 24(10): 946 - 951.
- [4] Heidenreich S, Vogt U, Büttner H, et al. A novel process to separate sub-micron particles from gases—a cascade of packed columns [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55: 2895 - 2905.
- [5] Vogt U, Heidenreich S. Separation of submicron particles in packed columns—optimization and scale-up of the process [J]. *Chemical Engineering Technology*, 1999, 22(11): 935 - 942.

- [6] Meij R, Winekl H. The emissions and environmental impact of  $PM_{10}$  and trace elements from a modern coal-fired power plant equipped with ESP and wet FGD [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(6/7): 641 - 656.
- [7] Alvarez A, Querol X, Tomas A. Environmental impact of a coal combustion desulphurization plant: Abatement capacity of desulphurization process and environmental characterization of combustion by-products [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2009 - 2017.
- [8] BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE). Method for removing contaminants from a gas stream: US, 6284022 [P]. 2001 - 09 - 04.
- [9] 颜金培, 杨林军, 沈湘林. 燃烧源  $PM_{2.5}$  微粒润湿性能 [J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2006, 36(5): 760 - 764. ■