DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.05.015

酸碱气体对氯代芳烃削减的影响*

刘 莎[1,2] 黄学敏[1] 黄林艳[2] 孙丽芳[3] 黎烈武[2] 刘烨煊[2] 苏贵金[2]**

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安, 710055;
2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085;
3. 国家知识产权局专利复审委员会, 北京, 100088)

摘 要 氯代芳烃多属于一种高毒性、难降解的持久性有机污染物,对环境和人类健康具有极大的危害.因此,削减其在环境的排放至关重要.在垃圾焚烧、化石燃料燃烧、铁矿石烧结等工业过程中,除存在氯代芳烃污染物外,还常伴有酸性气体二氧化硫、氮氧化物、氯化氢和碱性气体氨气的存在.这些气体物质的共存对氯代芳烃的削减具有重要的影响.本文综述了二氧化硫、氮氧化物、氯化氢和氨气等气体物质对氯代芳烃污染物在热催化过程和光降解过程中的降解、生成及阻滞的影响作用,阐述了其影响氯代芳烃削减和生成的机理,然后对研究过程中获得的成果和存在的问题进行了总结,并对气体污染物和氯代芳烃协同去除技术的研究方向进行了展望.

关键词 氯代芳烃, 酸性气体, 碱性气体, 削减, 生成.

Influence of acid and basic gases on the reduction of chlorinated aromatics

LIU Sha[1,2] *HUANG Xuemin*[1] *HUANG Linyan*[2] *SUN Lifang*[3]
LI Liewu[2] *LIU Yexuan*[2] *SU Guijin*[2]**

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;
3. Patent Reexamination Board of the State Intellectual Property Office of the P. R. China, Beijing, 100088, China)

Abstract: Chlorinated aromatic hydrocarbons, as a group of toxic, difficult to degrade and persistent organic pollutant, had significantly negative impacts on environment and human health. Therefore, it is vital to minimize their release in to the environment. During some industrial processes, such as, waste incineration, fossil fuel combustion and iron ore sintering, there exist acid gases such as sulfur dioxide, nitrogen oxides, hydrogen chloride, and also basic gases, such as ammonia, in addition to the unitentional release of chlorinated aromatic hydrocarbons. These coexisting gaseous substances could be expected to have significant impact on the release of chlorinated aromatics. This paper reviews the influence of sulfur dioxide, nitrogen oxides, hydrogen chloride and ammonia on the degradation, production, and inhibition of chlorinated aromatics in thermal catalytic and photodegradation processes, and disscussed mechanism. Further development of synergetic degradation of gas pollutants and chlorinated aromatic hydrocarbons is proposed.

Keywords: chlorinated aromatic, acid gases, basic gases, reduction, generation.

2013 年 8 月 24 日收稿.

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN407);国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA062803);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB421606);国家自然科学基金项目(21177141, 51078346)资助.

** 通讯联系人:Tel: 010-62849356; E-mail: gjsu@rcees.ac.cn

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants,POPs)是具有长期残留性、生物蓄积性、高毒性、半挥发性和亲脂憎水性的一类物质,在自然环境中很难降解,并且会随着生物链的蓄积效应对人类产生致癌、致畸、致突变的"三致"效应等影响[1-2],因此其对人类健康和生态环境威胁的严重性受到各国政府、环境组织、科研机构的重视.

很多氯代芳烃都属于持久性有机污染物.在《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中,优先控制的 POPs 目前已列至 23 种,包括了六氯苯、二噁英、多氯联苯、五氯苯等.尽管曾经工业化生产的氯代芳烃类持久性有机污染物目前已在很多国家和地区禁止生产和使用,然而近来研究表明在金属冶炼、垃圾焚烧、铁矿石烧结等工业热过程中有多种氯代芳烃的排放,如五氯苯、六氯苯、二噁英、多氯联苯等[3-8].同时这种无意的排放造成其在自然界中普遍存在,如存在于沉积物、土壤和水体中[9-11].因此开展氯代芳烃削减技术的研究具有重要意义.

在垃圾焚烧、化石燃料燃烧、铁矿石烧结等工业过程中,除了产生氯代芳烃外,也会伴随 SO_2、NO_x、HCl 等酸性有害气体污染物的协同排放.这些酸性气体污染物的存在,除了会导致酸雨[12-13]、光化学污染[14-17]、臭氧层破坏和气候变化[18-19]等,同时也会影响氯代芳烃的削减效果.此外,在工业热过程中,经常会向炉子里喷尿素,尿素分解产生氨气,或者直接喷氨水也会产生氨气,氨气的引入同样也会影响氯代芳烃的削减效果.然而,目前对于气体物质影响氯代芳烃削减和生成方面的研究综述报道甚少,因此,本文综述了二氧化硫、氮氧化物、氯化氢和氨气对氯代芳烃在热催化过程中的降解、生成及阻滞的影响作用,阐述了其对氯代芳烃削减和生成机理的影响过程,并为以后气体与氯代芳烃共存时的协同削减提供依据和参考.

1 SO_2对氯代芳烃削减的影响

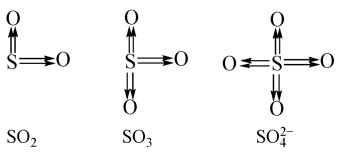
在垃圾焚烧、化石燃料燃烧、铁矿石烧结等热工业过程中会排放出二氧化硫.比如,铁矿石中含有硫化物 FeS_2、$CuFeS_2$、CuS、ZnS 和 PbS 等,还有以硫酸盐形式存在的 $BaSO_4$、$CaSO_4$和 $MgSO_4$等,在烧结过程中,硫化物在不同温度下发生分解和氧化反应,沿料层高度进行再分布,燃烧带或预热带气化的硫,以 S、SO_2或 SO_3的形态逐渐进入预热带和过湿带,最终大多以 SO_2或者进一步氧化成 SO_3排出.排出的硫氧化物与氯代芳烃共存于这些工业过程,对工人的健康和周围的环境产生危害,且 SO_2的存在对氯代芳烃削减的效果将产生一定程度的影响.

1.1 SO_2对氯代芳烃热催化降解的影响

近年来,氯代芳烃的热催化降解引起广泛关注,催化剂是整个过程的关键因素,其中 V-W-Ti 体系催化剂是常用的催化剂.当酸性气体二氧化硫与氯代芳烃共存时,SO_2可使催化剂中毒,并且与催化剂反应形成易附着在催化剂表面的硫酸盐化合物,这种硫酸盐化合物会阻碍氯代芳烃在催化剂上的吸附.Xu 等[20]对 V_2O_5-WO_3/TiO_2催化降解模拟烟气中的五氯苯进行了相关研究.当反应温度为 250 ℃和 O_2浓度为 10%时,五氯苯的降解效率为 85.3%.然而,通入 500 mg·L^{-1}的 SO_2后,五氯苯的降解效率降为 46.7%,当 SO_2的浓度增加到 2000 mg·L^{-1}时,五氯苯的降解效率进一步降到 6.3%.这是因为 SO_2吸附在 V_2O_5-WO_3/TiO_2表面,被 V_2O_5氧化形成 S^{6+},如 SO_3和 SO_4^{2-},这些含硫化合物沉积在催化剂的表面,从而改变了 V_2O_5-WO_3/TiO_2催化剂表面化合物的种类和结构[21-24],阻碍五氯苯吸附在催化剂的活性位点,从而抑制了催化剂降解五氯苯.

1.2 SO_2对氯代芳烃光降解的影响

光降解通常是指有机物在光的作用下,逐步氧化成低分子中间产物最终生成 CO_2、H_2O 及其他的离子.目前的研究表明[25],SO_2对氯代芳烃的光降解过程也有影响,从 SO_2的分子结构考虑,S 和 O 原子的电子层排布分布分别为 S($1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$)、O($1S^2 2S^2 2P^4$),SO_2、SO_3和 SO_4^{2-}的分子结构如下所示.



可以得出在 SO_3里 S 有一个空的 sp 轨道,空轨道的存在在氯代芳烃的降解过程中,可发生自由基与空轨

道的结合,产生一系列的反应.

Zhang 等[25]研究了在空气中光解氯苯时二氧化硫对其的影响.反应器中先充满 SO_2,物理作用后,有 82.3%的 SO_2形成 SO_4^{2-} 和一些活性分子.反应方程式如下:

$$SO_2+h\nu \longrightarrow SO_2^*$$
$$SO_2^* +SO_2 \longrightarrow SO_3+SO$$
$$SO+O_2 \longrightarrow SO_2$$
$$SO_2^* +O_2 \longrightarrow SO_2+O_2^*$$
$$SO_2+O_2^* \longrightarrow SO_3+O$$
$$SO_2+O \longrightarrow SO_3$$
$$SO_3+H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

当 SO_2与氯苯共存时,SO_2^*(指的是被激活的 SO_2)和 SO_3可以撞击苯环,而 Ph·只有一个自由电子存在,不足以满足 SO_2^*(指的是被激活的 SO_2)和 SO_3的空 sp 轨道,因此 SO_2^* 和 SO_3不可与 Ph·结合并且不能吸附在芳香环上.同理,SO_2^* 不能取代芳香环上的 H.理论上,S═O 键能很高,光解难以打开双键.然而,有一种可能 S═O 的双键会被打开,就是当氧原子与氢原子结合时,S 原子可与芳香环结合形成有毒的苯磺酸.因此,当氧气与氢结合、SO_2^* 和 SO_3与 Ph·碰撞时,S═O 的 π 键受强大的芳香环上的 Ph·的 π 键的影响,S═O 的 π 键打开,S 的 sp 空轨道与 Ph·结合.反应式如下:

$$Ph\cdot + SO_3+H \longrightarrow PhSO_2OH$$

结果表明,只有当 SO_2被 UV 等激活后,才可发生上述一系列的反应.因此,SO_2在一定程度上阻碍氯苯的降解,而生成有毒的苯磺酸.

1.3　SO_2对氯代芳烃生成的抑制作用

从头合成反应(*de novo synthesis*)是二噁英在热工业过程中生成的重要途径,它是指大分子碳和飞灰基质中的有机或无机氯在低温(250—550 ℃)条件下,经一些具有催化活性的 $CuCl_2$、CuO、$FeCl_3$等催化生成 PCDD/Fs 的反应.有文献报道指出[23],SO_2通过 3 个方面对二噁英类氯代芳烃的从头合成有影响,分别为:SO_2影响有机氯的形成;SO_2阻碍催化氧化碳源;SO_2影响 PCDD/Fs 和 PCBs 形成.SO_2对从头合成 PCDD/Fs 的抑制机理:(1)SO_2和 $CuCl_2$反应生成不具有催化作用的 $CuSO_4$,抑制了 C—Cl 和 C—O 键的合成,反应方程式如下:

$$CuCl_2+R\text{—}H \longrightarrow CuCl+R\text{—}Cl+HCl$$
$$SO_2+CuCl_2+H_2O+1/2O_2 \longrightarrow CuSO_4+2HCl$$

而根据 Ryan 和 Altwicker 的研究,C—Cl 键的形成是从头合成的关键[26];(2)活性炭可将 $CuCl_2$转化为 Cu_2Cl_2,SO_2和 Cu_2Cl_2反应生成 $CuSO_4$,抑制了碳氧化催化.由此可见,SO_2对 PCDD/Fs 从头合成的影响,主要是和铜催化剂的各种反应,生成了不具有催化作用的硫酸铜,从而抑制了 C—Cl 和 C—O 键的形成,因此抑制 PCDD/Fs 的合成.同时 PCBs 的形成也会受到 SO_2的抑制,机理和 PCDD/Fs 类似,但 SO_2对 PCBs 抑制效率没有对 PCDD/Fs 的高.

在一定温度范围内,二氧化硫对 PCDDs 和 PCDFs 的生成具有抑制作用,并且会影响 PCDDs 与 PCDFs 同系物在气固相中的分布.Hajizadeh 等[27]研究了在后燃区中飞灰里的 PCDD/Fs 受 SO_2的影响.反应温度为 375 ℃时,通入 SO_2,结果表明 2,3,7,8-PCDD/Fs 的总浓度相对于不通 SO_2有明显的下降,这个结论和 Shao 等[23]一致.进一步的研究结果表明,不同反应温度对 PCDDs 和 PCDFs 同系物分布有影响,也对 PCDDs 同系物的气固相分布有影响.225 ℃通入 SO_2,PCDDs 低氯代同系物在固相中有明显的下降趋势,而高氯代有稍微增加的趋势.从总量上看,PCDDs 同系物在固相中降低了 30%,气相中生成了一定量的 PCDDs 同系物,这是因为 SO_2促进了剩余的 PCDDs 同系物从飞灰中解吸至气相[23],由此引起 PCDDs 同系物气/固呈上升趋势.

Lee 等[28]的研究表明,在 S/Cl 为 1.2 时,SO_2对 PCDDs 形成的抑制比对 PCDFs 容易.Stieglitz 等[29]在潮湿的气氛里(H_2O 为 100 $g\cdot m^{-3}$)模拟飞灰,300 ℃时通入 300 $mg\cdot m^{-3}$的 SO_2,从头合成反应生成 PCDDs 和 PCDFs 的量增加了 17%和 49%.相同量的 SO_2,只有 150 $g\cdot m^{-3}$的 H_2O,在 Mg-Al-Si 基质上

PCDD/Fs 的生成量降低.Pekarek 等[30]通过模拟实验室条件,研究了 SO_2对 PCDD/Fs 和 PCBs 从头合成的影响,发现 SO_2对 PCDDs 的抑制作用明显于 PCDFs,而且 PCDDs 和 PCDFs 的 TEQ 分别降低了 35%和 20%.结果表明在有氧气存在时,生成铜的硫酸盐附着于 CuO 催化剂表面上,降低了 CuO 催化性能,从而导致 PCDDs 和 PCDFs 的生成量下降,该结论和 Gullett[31]及 Tuppurainen[32]的结果一致.

综上所述,SO_2对氯代芳烃的影响可以从以下几个方面考虑.在 V_2O_5-WO_3/TiO_2和 $CuCl_2$作为催化剂时,SO_2使催化剂中毒,生成了不具有催化作用的硫酸盐,从而抑制了 C—Cl 和 C—O 键的形成,以达到抑制氯代芳烃形成的关键步的目的;温度对氯代芳烃形成的影响,尤其是温度在 250—450 ℃是 PCDD/Fs从头合成的适宜温度区间,在 300 ℃左右时合成量达到最大值,而且温度对 PCDDs 和 PCDFs 气固相分布有影响,当 SO_2存在时,这种影响更为显著;SO_2存在时,与其共存的气氛也对 PCDDs 和 PCDFs 形成有影响,如水、双氧水等.因此,SO_2对氯代芳烃的影响,受到其反应气氛和温度的影响,所以在以后的研究中,这几方面的因素都应该考虑.

2 氮氧化物对氯代芳烃削减的影响

氮氧化物(NO_x)种类很多,包括一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等多种化合物.NO 和 NO_2是常见的大气污染物,它们对环境的损害作用极大,它既是形成酸雨的主要物质之一,也是形成大气中光化学烟雾的重要物质和消耗 O_3的一个重要因子.在热工业过程中,高温条件会使空气中的氮气与氧气反应生成氮氧化物,此时氮氧化物和氯代芳烃共存.所以削减氯代芳烃的过程中,氮氧化物的存在将会对其产生不同程度的影响.

氮氧化物在氯代芳烃削减的过程中,主要是催化剂将 NO 氧化为氧化性更强的 NO_2,NO_2可氧化氯代芳烃,或者是恢复催化剂的活性.Xu 等[20]在模拟烟气中用 V_2O_5-WO_3/TiO_2催化降解五氯苯,NO 的通入增加了五氯苯的转化效率.200 ℃下,五氯苯的转化率为 65%,通入 500 mg·L^{-1}的 NO 转化率增加到 84%,当 NO 的量增加到 1000 mg·L^{-1}时,五氯苯的转化率为 98%.温度升为 250 ℃,NO 为 2000 mg·L^{-1}时,五氯苯的转化效率为 99.8%,可以看出随着温度和 NO 浓度的增加,五氯苯的转化率也呈现逐渐上升的趋势.其原因是:无 NO 时,五氯苯的转化主要源自 $V^{5+}O_x$的氧化,然后 O_2将 $V^{4+}O_x$氧化为 $V^{5+}O_x$[33];当有 NO 时,NO 可被 WO_3氧化为 NO_2[33-34],NO_2的氧化性比 O_2强[35],一方面 NO_2可氧化五氯苯,另一方面将 $V^{4+}O_x$氧化为 $V^{5+}O_x$,恢复其氧化性.可见在削减氯代芳烃的过程中,氮氧化物的存在,加速了反应体系的氧化速率.因此,在以后削减氯代芳烃的研究中,通入一定量的氮氧化物有助于氯代芳烃的快速削减.图 1 为五氯苯在 V_2O_5-WO_3/TiO_2催化剂上的氧化降解路径图.

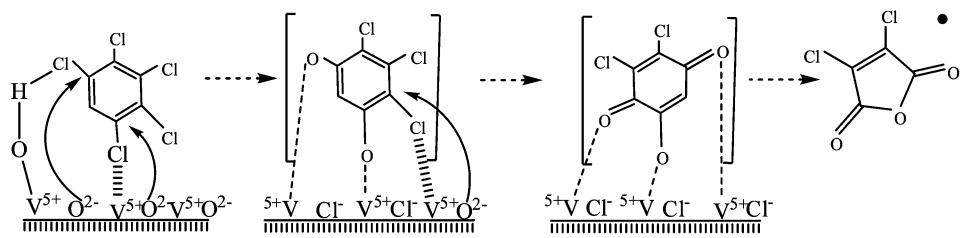


图 1 五氯苯在 V_2O_5-WO_3/TiO_2催化剂上的氧化降解[20]

Fig.1 Oxidation degradation of pentachlorobenzene on V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst[20]

Bertinchamps 等[33]也研究了 NO_x存在时氯苯在 VO_x/TiO_2上的催化氧化.有 O_2无 NO 时,氯苯的转化分为两步,如图 2.

$V^{5+}O_x$先将氯苯氧化为碳氧化物、水和 HCl 等.氧气将 $V^{4+}O_x$氧化为 $V^{5+}O_x$,可以再次氧化氯苯,此过程称为晶格氧机理[36].而当有 NO 存在时,随着 NO 浓度的提高,以 VO_x/TiO_2, VO_x-WO_x/TiO_2和 VO_x-MoO_x/TiO_2为催化剂,氯苯的转化率也随之增加.推测这种氧化机制可分为 3 步,如图 3 所示.

首先 $V^{5+}O_x$提供晶格氧,氧化氯苯;其次 NO 在掺杂了 WO_x和 MoO_x的催化剂上被氧化为 NO_2,NO_2替换或者促进 O_2重新氧化 $V^{4+}O_x$;最后再生的 $V^{5+}O_x$再次氧化 NO.由于 NO_2的氧化性强于 O_2[37],可重新氧化 $V^{4+}O_x$为 $V^{5+}O_x$,重复第一步的反应,因此加速了晶格氧反应.从另一层面考虑到,NO 的存在不是一

个共同污染源,而是提高了 VO_x基催化剂降解氯代芳烃类的效率.

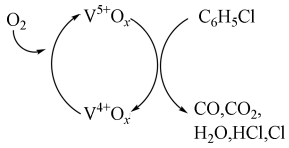


图 2　氧化钒催化氧化氯苯[33]

Fig.2　Catalytic oxidation of chlorobenzene by vanadium oxide[33]

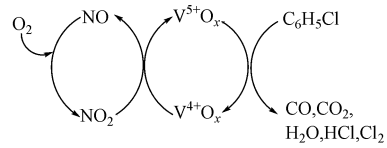


图 3　有 NO 存在时,氧化钒催化氧化氯苯的机制[33]

Fig.3　Catalytic oxidation of chlorobenzene in vanadium oxide in the presence of NO[33]

因此,NO 对氯代芳烃的削减是积极的影响,在反应中催化剂将 NO 氧化为 NO_2,NO_2是一种氧化性强于 O_2的氧化剂,所以更有利于降解氯代芳烃或使催化剂恢复活性.

3　氨气对氯代芳烃生成抑制的影响

氨气是一种无色有刺激性恶臭气味的碱性气体,它的 N 原子有一个孤对电子,可与有空轨道的离子发生反应,也可发生亲核反应.在热工业过程中,会向炉子里喷尿素,尿素分解产生氨气,或者直接喷氨水也会产生氨气.以此为基础,讨论氨气与氯代芳烃同时存在时,可能对氯代芳烃的削减和生成抑制产生影响.

氯气是影响二噁英类生成的重要因素,氯气主要由 Deacon 反应生成.而 HCl 气体和铜催化剂是 Deacon 反应的关键因素,反应方程式如下:

$$2HCl+1/2O_2 \xleftrightarrow{Cu} H_2O+Cl_2$$

$$2Cu+1/2O_2 \longrightarrow Cu_2O$$

$$Cu_2O+2HCl \longrightarrow 2Cu+H_2O+Cl_2$$

氨气中的 N 是带有孤对电子的原子,可与铜、铁及其他过渡金属反应形成稳定的化合物,从而降低这些金属的催化性能,还可与氯源反应,抑制了 Deacon 反应.Yan 等[38]研究了氯苯在飞灰中的形成,表明 NH_3的通入对氯苯的形成具有很重要的抑制作用.以 4 种飞灰基质为研究对象,分别为 RA(原始飞灰)、SEA(经过索氏提取,然后干燥后所得)、CuDA(SEA 与 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 混合均匀)、MA(简单的模拟飞灰).研究表明,除 SEA,其他飞灰基质通入 500 $mg \cdot L^{-1}$ NH_3后,氯苯类同系物有明显的下降趋势,下降范围在 40.5%(MA)到 57.1%(RA)之间.对于 MA,当 NH_3的量增加到 1000 $mg \cdot L^{-1}$时,氯苯类的生成量有显著的下降趋势.对于氯苯生成量下降这种现象,Takacs 及 Moilanen 等[39]解释为:$2NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6HCl$ 和 $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$,$NH_3$消耗了具有活性的氯源,抑制了 Deacon 反应,进而抑制了氯苯的形成.

同样,氨气也可抑制二噁英类的生成.Hajizadeh 等[27]以飞灰为基质,在加热的条件下,研究了 NH_3对 PCDD/Fs 生成情况的影响.结果表明,NH_3使 PCDDs 和 PCDFs 同系物的浓度呈现显著下降趋势,低氯代的 PCDDs 在固相中的下降趋势明显高于高氯代的,而且随着反应温度的升高,这种下降趋势很显著.然而 PCDFs 同系物浓度没有明显的下降趋势,225 ℃时 PCDFs 同系物在固相的下降趋势稍微显著于气相,而375 ℃平均的 PCDFs 同系物在固相的下降趋势是气相的 10 倍,这个结论也同样被 Ruokojärvi 等[40]证实.NH_3对 PCDD/Fs 同系物分布特征无明显的影响,相似的结论 Addink 等[41]也得到.但是在 375 ℃,2,3,7,8-TCDFs 和 1,2,3,7,8,9-HxCDFs 呈现最高趋势的下降量,1,2,3,4,7,8,9-HpCDFs 和 OCDFs 呈现最高趋势的生成量,对于这个问题目前还没有明确的原因.

因此,NH_3对氯代芳烃削减和生成阻滞的影响可从两个方面概括:一方面, NH_3是一种碱性气体,它可与催化剂表面的酸性位点结合,生成盐类附着在催化剂表面,阻碍氯代芳烃吸附在酸性位点进而反应;另一方面是 NH_3与 Cl_2反应,抑制 Deacon 反应,进而阻碍了氯代芳烃的形成.

4 氮氧化物与氨气共存对氯代芳烃削减的影响

目前国内外对于在工业过程中氮氧化物的排放量也有限制.在垃圾焚烧、铁矿石烧结过程中,对于氮氧化物的排放,会考虑到用目前发展前景较好的选择性催化还原反应法(SCR).选择性催化还原反应法是在催化剂的作用下,在氧气存在条件下,以氨气为还原剂,有选择性地优先与氮氧化物发生反应,将氮氧化物还原为氮气.因此在热工业过程中经常会有氮氧化物与氨气的协同存在.考虑到这些方面,有必要讨论氮氧化物与氨气共存对氯代芳烃削减的影响.

氮氧化物与氨气共存时对氯代芳烃削减的影响,可概括为氨气吸附在催化剂的酸性位点,对氯代芳烃形成了竞争吸附,因此氨气抑制了氯代芳烃的催化降解.Xu 等[20]对模拟烟气中 V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化降解五氯苯进行了研究,当通入 0—1500 mg·L^{-1}的 NH_3时,结果显示其对五氯苯的转化效率起消极作用,使五氯苯的转化率从 85%降到 24%.原因是 NH_3对五氯苯转化率的影响是由于竞争反应,其吸附在催化剂表面的酸性位点,而这个酸性位点是吸附氧化五氯苯的的活性位点[42-44].此外,Xu 等[20]又研究了不同 NH_3/NO 的物质的量之比对五氯苯转化效率的影响.结果显示,无 NH_3时,五氯苯完全降解;而当 NH_3的浓度从 500 mg·L^{-1}增加到 1500 mg·L^{-1}时,五氯苯的转化率从 87%降到 60%.这个可结合氨气与 NO 的反应式:$6NO+4NH_3=5N_2+6H_2O$,当氨气和 NO 与氯代芳烃共存时,氨气和一氧化氮先发生反应,而当 $NH_3/NO \geq 0.6$ 时氨气过量,过量的氨气吸附在活性位点,进而抑制五氯苯的降解反应.

因此,当 NH_3遇到氧化性更强的催化剂,强氧化剂将 NH_3氧化为 NO_2,NO_2可氧化氯代芳烃或者恢复催化剂的活性,进一步促进氯代芳烃的削减.

5 氯化氢气体对氯代芳烃削减和生成的影响

在烟气烧结过程中,一些含氯的无机化合物在高温条件下转化为气态含氯物质,如 HCl 和 Cl_2,以及少量的金属氯化物,这些物质的存在对氯代芳烃的合成有一定影响.Suzuki 等[45]在 300 ℃条件下,以烧结混合料(包含 0.1% $CuCl_2$)为基质,研究了烧结过程二噁英类的生成机理,结果发现烧结过程中的气态 HCl 是烧结烟气中二噁英类含量提高的主要因素.对于同样含有 0.1%$CuCl_2$的烧结混合料,当反应气氛中提供 HCl 气体后,烧结烟气中的二噁英含量是不提供 HCl 气体的 18 倍,混合料中的二噁英类含量是不提供 HCl 气体的 6 倍.由此推测 HCl 是形成二噁英类的主要氯源.Schuler 等[46]也认为原料中的氯化物被加热后形成的气态 HCl 是烧结过程中形成二噁英类的主要氯源.Takasuga 等[47]研究了在燃烧石蜡粉、聚合物和报纸时,温度和 HCl 对氯代芳烃和多环芳烃的影响.结果表明,当 HCl 气体浓度为 1000 mg·L^{-1}时,燃烧石蜡粉生成氯代芳烃的量最大.对于氯化氢影响氯代芳烃削减的影响,有文献[48]报道,在实验室固定床反应器中模拟烟气,反应温度为 180 ℃,HCl 气体浓度变化是 0—700 mg·m^{-3}.结果表明,更高浓度的 HCl 气体对 1,2-二氯苯的降解效率无影响.

6 展望

目前单独对酸碱气体和氯代芳烃削减均有深入的研究,而协同削减的研究基本上集中在酸碱气体对氯代芳烃削减与生成的影响上,却没有评价这个过程中酸碱气体本身的削减.近年来,对于这些酸碱气体的排放量我国已有限制标准,如我国生活垃圾焚烧污染控制标准中 SO_2为 260 mg·Nm^{-3};NO_x的排放标准为 400 mg·Nm^{-3};HCl 控制排放标准为 75 mg·Nm^{-3}.因此,在往后的研究中,有必要开发对酸碱气体物质和氯代芳烃能够产生协同降解的技术.但是对于有些气体物质存在的情况下,氯代芳烃的一些同系物的含量出现增加或者降低这种现象,还无法解释,需要进一步的研究.

参 考 文 献

[1] 余刚, 牛军峰, 黄俊,等. 持久性有机污染物: 新的全球性环境问题[M]. 科学出版社, 2005:165-216

[2] Wania F, Mackay D. The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment[J]. Environmental Pollution, 1999, 100(1): 223-240

[3] Bailey R E, Van Wijk D, Thomas P C. Sources and prevalence of pentachlorobenzene in the environment[J]. Chemosphere, 2009, 75(5): 555-564

[4] AD Dayan, Rodamilans M, Gomez J, et al. Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium[J]. Journal of Clinical

Pathology, 1988, 41: 119-120

[5] Ballschmiter K, Niemczyk R, Sch Fer W, et al. Isomer-specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and-biphenyls (PCB) in effluents of municipal waste incineration[J]. Fresenius´ Zeitschrift Für Analytische Chemie, 1987, 328(7): 583-587

[6] Bailey R E. Global hexachlorobenzene emissions[J]. Chemosphere, 2001, 43(2): 167-182

[7] Blumenstock M, Zimmermann R, Schramm K, et al. Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz-and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant[J]. Chemosphere, 2000, 40(9): 987-993

[8] Imagawa T, Lee C W. Correlation of polychlorinated naphthalenes with polychlorinated dibenzofurans formed from waste incineration[J]. Chemosphere, 2001, 44(6): 1511-1520

[9] He Y, Sun T, Ou Z, et al. Fate of 1,2,4-trichlorobenzene (1,2,4-TCB) in soil-rice paddy system[J]. Chemosphere, 1996, 32(7): 1381-1389

[10] Zhang J, Zhao W, Pan J, et al. Tissue-dependent distribution and accumulation of chlorobenzenes by vegetables in urban area[J]. Environment International, 2005, 31(6): 855-860

[11] Howe T S, Billings S, Stolzberg R J. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and Hexachlorobenzene in Spruce Needles of Eastern Alaska[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 3294-3298

[12] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions [J]. Science, 2008, 320(5878): 889-892

[13] Wang S, Hao J. Air quality management in China: Issues, challenges, and options[J]. Journal of Environmental Sciences(China), 2012, 24(1): 2-13

[14] Finlayson B J, Pitts J N. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles[J]. Science, 1997, 276(5315): 1045-1051

[15] Akimoto H. Global air quality and pollution[J]. Science, 2003, 302(5651): 1716-1719

[16] Zhao C, Wang Y, Zeng T. East China plains: a "basin" of ozone pollution[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 1911-1915

[17] Shan W, Yin Y, Lu H, et al. A meteorological analysis of ozone episodes using HYSPLIT model and surface data[J]. Atmospheric Research, 2009, 93(4): 767-776

[18] Waibel A, Peter T, Carslaw K, et al. Arctic ozone loss due to denitrification[J]. Science, 1999, 283(5410): 2064-2069

[19] Zhou Y, Brunner D, Hueglin C, et al. Changes in OMI tropospheric NO_2 columns over Europe from 2004 to 2009 and the influence of meteorological variability[J]. Atmospheric Environment, 2012, 46:482-495

[20] Xu Z, Deng S, Yang Y, et al. Catalytic destruction of pentachlorobenzene in simulated flue gas by a V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalyst[J]. Chemosphere, 2012, 87(9): 1032-1038

[21] Zhu Z, Liu Z, Niu H, et al. Mechanism of SO_2 Promotion for NO Reduction with NH_3 over Activated Carbon-Supported Vanadium Oxide Catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2001, 197(1): 6-16

[22] Bai S, Zhao J, Wang L, et al. SO_2 promoted reduction of NO with NH_3 over vanadium molecularly anchored on the surface of carbon nanotubes[J]. Catalysis Today, 2010, 158(3/4): 393-400

[23] Shao K, Yan J H, Li X D, et al. Inhibition of de novo synthesis of PCDD/Fs by SO_2 in a model system[J]. Chemosphere, 2010, 78(10): 1230-1235

[24] Wang R, Li J. Effects of precursor and sulfation on OMS-2 catalyst for oxidation of ethanol and acetaldehyde at low temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(11): 4282-4287

[25] Zhang L F, Anderson W A. Effect of ozone and sulfur dioxide on the photolytic degradation of chlorobenzene in air[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(9): 3315-3319

[26] Ryan S P, Altwicker E R. Understanding the role of iron chlorides in the de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(6): 1708-1717

[27] Hajizadeh Y, Onwudili J A, Williams P T. Effects of gaseous NH_3 and SO_2 on the concentration profiles of PCDD/Fs in flyash under post-Combustion zone conditions[J]. Waste Management, 2012, 32(7): 1378-1386

[28] Lee C W, Kilgroe J D, Raghunathan K. Effect of soot and copper combustor deposits on dioxin emissions[J]. Environmental Engineering Science, 1998, 15(1): 71-84

[29] Stieglitz L, Vogg H, Zwick G, et al. On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash[J]. Chemosphere, 1991, 23(8): 1255-1264

[30] Pekarek V, Punčoch Ř M, Bureš M, et al. Effects of sulfur dioxide, hydrogen peroxide and sulfuric acid on the de novo synthesis of PCDD/Fs and PCBs under model laboratory conditions[J]. Chemosphere, 2007, 66(10): 1947-1954

[31] Gullett B K, Bruce K R, Beach L O. Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(10): 1938-1943

[32] Tuppurainen K, Halonen I, Ruokoj Rvi P, et al. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review[J]. Chemosphere, 1998, 36(7): 1493-1511

[33] Bertinchamps F, Treinen M, Blangenois N, et al. Positive effect of NO_x on the performances of VO_x/TiO_2 based catalysts in the total oxidation abatement of chlorobenzene[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 493-498

[34] Ide Y, Kashiwabara K, Okada S, et al. Catalytic decomposition of dioxin from MSW incinerator flue gas[J]. Chemosphere, 1996, 32(1): 189-198

[35] Koebel M, Madia G, Elsener M. Selective catalytic reduction of NO and NO_2 at low temperatures[J]. Catalysis Today, 2002, 73(3): 239-247

[36] Mars P, Van Krevelen D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 1954, 3: 41-59

[37] Koebel M, Madia G, Raimondi F, et al. Enhanced Reoxidation of Vanadia by NO_2 in the Fast SCR Reaction[J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(1): 159-165

[38] Yan M, Qi Z F, Li X D, et al. Chlorobenzene Formation from Fly Ash: Effect of moisture, chlorine gas, cupric chloride, urea, ammonia, and ammonium sulfate[J]. Environmental Engineering Science, 2012, 29(9): 890-896

[39] Takacs L, Moilanen G L. Simultaneous control of PCDD/PCDF, HCl and NO_x emissions from municipal solid waste incinerators with ammonia injection[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1991, 41(5): 716-722

[40] Ruokojärvi P H, Halonen I A, Tuppurainen K A, et al. Effect of gaseous inhibitors on PCDD/Fs formation[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(20): 3099-3103

[41] Addink R, Paulus R H, Olie K. Prevention of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(7): 2350-2354

[42] Gandhe A R, Rebello J S, Figueiredo J, et al. Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72(1): 129-135

[43] Albonetti S, Blasioli S, Bonelli R, et al. The role of acidity in the decomposition of 1, 2-dichlorobenzene over TiO_2 based V_2O_5/WO_3 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 341(1): 18-25

[44] Marie-Rose S, Belin T, Mijoin J, et al. Destruction of PAH and dioxin precursors using selective oxidation over zeolite catalysts. Influence of the presence of ammonia in the flue gas[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93(1): 106-111

[45] Suzuki K, Kasai E, Aono T, et al. De novo formation characteristics of dioxins in the dry zone of an iron ore sintering bed[J]. Chemosphere, 2004, 54(1): 97-104

[46] Schuler D, Jager J. Formation of chlorinated and brominated dioxins and other organohalogen compounds at the pilot incineration plant VERONA[J]. Chemosphere, 2004, 54(1): 49-59

[47] Takasuga T, Umetsu N, Makino T, et al. Role of temperature and hydrochloric acid on the formation of chlorinated hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons during combustion of paraffin powder, polymers, and newspaper[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 53(1): 8-21

[48] Stoll M, Furrer J, Seifert H, et al. Effects of flue gas composition on the catalytic destruction of chlorinated aromatic compounds with a V-oxide catalyst[J]. Waste Management, 2001, 21(5): 457-463