

水污染治理 技术研究

顾国维 编著

同济大学出版社



402669

水污染治理技术研究

顾国维 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

本书系作者近几年来在水污染治理技术方面研究成果的系统论述,但也步及水环境规划等内容。

全书共分污水的吸附技术及混凝技术、污水生物处理、厌氧法工艺、生物脱氮工艺、污泥处理工艺、污水最终处置系统和水环境规划与CAD技术的应用等七章。

本书可供环境工程专业人员及相关专业研究生学习、参考。

责任编辑 卞玉清

封面设计 陈益平

水污染治理技术研究

顾国维 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

同济大学印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:25 字数:640 千字

1997 年 3 月第 1 版 1997 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1000 定价:39.00 元

ISBN 7-5608-1794-7/TB·33

前 言

环境保护已成为国际上的一个热点。1992年联合国在巴西里约热内卢召开的环境与发展大会,是全球环境史上新的里程碑,会上提出的可持续发展的概念已为世人共识,并推动各国环境保护事业的发展。

我国的环境保护事业已取得了显著的成就,但随着改革开放的深入、经济的高速增长和城市化进程的加速,环境污染的状况仍然严峻。第四次全国环境保护会议适时地制定了“污染物排放总量控制计划”和“跨世纪绿色工程计划”,这是实施我国可持续发展战略的重要举措,也必将推动水污染治理技术的发展。

发达国家的实践经验表明,工业污染的防治应从末端治理转化为全过程的控制,这是完全正确的,绿色设计,清洁生产,绿色标志产品等等都是环境污染全过程控制的具体化。但是和发达国家相比,我国城市污水的处理率还很低,尤其是城市生活污水,末端治理还是必不可少的。因而在吸收和运用这些新概念时,要完整的理解,不能顾此失彼。

我国水污染控制技术的研究成果不少,但由于工程投资的限制,工程实践的机会不多,不利于技术的发展。现在虽然城市规划、建筑、桥梁、通讯等正在蓬勃发展,但也看到了环境工程发展的曙光。

本书采编了我和同事,主要是我的博士后、博士生和硕士生的研究成果,并按研究内容分列为章节,每一节基本上是一个独立的研究课题,供专业人员参考。

列入本书内容的合作者有蔡不忒、韦鹤平、赵建夫教授,胡勇有、周琪、孟建平、王荣和副教授,以及陶桂和、安丽、俞汉青、黄迅、年跃刚、赵旭涛、刘军、杨殿海、宋乐平博士,还有王建民、李正凯、华建敏、陈东、吴勇、陈栋硕士。周琪副教授、博士生李咏梅在整理出版本书的过程中倾注了大量心血,同济环保实业有限公司在本书的打印和排版过程中提供了诸多方便,在此谨表谢意。

由于时间紧迫,谬误在所难免,敬请读者指正。我们期待着环境工程春天的到来。

张德明
1992.2.22

目 录

第一章 污水的吸附技术及混凝技术	1
1-1 活性炭纤维在环境保护领域中的开发与应用	1
1-2 活性炭纤维(ACF)对水中卤代烃吸附机理的研究	10
1-3 活性炭纤维吸附三氯乙烯的研究	32
1-4 硅藻土对水中微量卤代烃和腐质酸的吸附性能研究	48
1-5 超细粉末液相吸附性能和机理的研究	53
1-6 天然水体中泥沙颗粒在有机物迁移转化过程中作用的研究	71
1-7 聚合氯化铝铁的混凝特性及作用机理	82
1-8 内电解混凝技术处理染料化工废水	87
1-9 混合化工废水集中预处理提高可生化性的研究	90
第二章 污水生物处理	96
2-1 AB 法的机理及其适用性的研究	96
2-2 AB 工艺 A 段的特性及其机理研究	104
2-3 一级半高负荷废水生物处理的研究	123
2-4 城市污水一级半处理的可行性研究	130
2-5 序批式活性污泥法处理有毒或难降解有机废水的特性和机理研究	147
2-6 上海桃浦工业区混合污水处理可行性研究	173
2-7 污染物在活性污泥过程中的吸附转化关系及其应用	175
2-8 从氧的转移速率分析推流和完全混和活性污泥法	181
2-9 生物膜反应器挂膜方法的试验研究	185
2-10 生物吸附作用的性能探讨	191
2-11 二段生物接触氧化法处理含盐(NaCl)有机废水的研究	194
第三章 厌氧法工艺	207
3-1 两相厌氧消化工艺处理有机废水的进展与应用	207
3-2 两相厌氧工艺应用的述评	211
3-3 出水部分回流的两相厌氧消化工艺处理豆制品废水的试验研究	216
3-4 盾式填料厌氧滤器处理豆制品废水的试验研究	220
3-5 厌氧—好氧—体净化器处理生活污水的研究	225
3-6 厌氧法处理高浓度含酚废水的研究	229
第四章 生物脱氮工艺	234
4-1 硝化作用特性分析及讨论	234
4-2 城市污水脱氮中试	236
4-3 缺氧生物吸附活性污泥法生物脱氮工艺研究	254
第五章 污泥处理工艺	276
5-1 溶菌酶溶解污泥和改善污泥脱水性能的探索	276

5-2 生物气浮法浓缩剩余活性污泥工艺的研究	302
第六章 污水最终处置系统	323
6-1 近海污水排入形式的初探	323
6-2 关于海洋排放问题	327
6-3 液中源射流的模型和数值研究——烟台海洋排放系统	330
6-4 常州市城市污水排江工程	336
6-5 常州市城市污水排江工程流场浓度场研究	340
6-6 常州市尾水排江工程排放点选择系统分析	346
第七章 水环境规划与 CAD 技术的应用	353
7-1 系统工程在排水工程中的应用	353
7-2 污染源治理项目投资顺序系统化分析	358
7-3 风景旅游区水环境现状及整治对策	361
7-4 武进市城区水环境规划	364
7-5 水处理工程 CAD 的智能设计	379
7-6 给排水工程 CAD 应用之捷径	389

第一章 污水的吸附技术及混凝技术

1-1 活性炭纤维在环境保护领域中的开发与应用

一、前言

在保护环境、治理工业污染中,吸附分离技术是重要手段之一,它不仅可净化废水和废气,而且还能回收资源,在取得环境效益的同时,也取得经济效益和社会效益。

吸附分离技术的关键在于吸附剂。常用的吸附剂有活性炭、硅胶、酸性白土、活性氧化铝和沸石分子筛等。但是,这些吸附材料不仅吸附能力低,而且操作性能差,装置体积也庞大。因此,寻求更为优良的吸附材料,一直成为各国专家、学者们所研究的课题。

70年代初,一种以有机纤维(纤维素纤维、聚丙烯腈纤维、酚醛树脂纤维、聚乙烯醇纤维等)为原料,经炭化和活化制成的活性炭纤维问世。近几年来国内外治理废水废气新技术中,活性炭纤维以其特有的微孔结构,巨大的比表面积及所具有的多种官能团,通过整理吸附、化学吸附及物理和化学吸附等方式,能比活性炭更有效地去除废水废气中多种污染物。

本文仅就活性炭纤维的基本特征和在环境保护领域中的应用加以综述。

二、活性炭纤维的基本特征

吸附剂基本上由吸附力、吸附容量和吸附速率等因素进行评价的,这些因素依赖于吸附剂的表面特性,而表面特性有化学的(官能团作用)和物理的(微孔容量、比表面积、微孔构造);吸附力依赖于表面的化学特性,而吸附容量和吸附速率依赖于物理特性。另外,优良的吸附剂还应具备一定的机械强度、品质均一,解吸方法简单经济,来源方便等。下面我们从活性炭纤维的微观结构和宏观形态上来分析这些特征。表 1-1-1 为两种毛毡状活性炭纤维和普通粒状活性炭特性数据的比较。

表 1-1-1 活性炭纤维(毛毡)和活性炭的特性比较

特 性	吸 附 剂		
	活性炭纤维 I	活性炭纤维 II	活性炭纤维 III
直径	18[μm]的纤维	15[μm]的纤维	4~6[mm]的圆柱状
重量[g/m ²]	280	280	—
体积密度[g/cm ³]	0.05	0.05	0.4~0.5
外表面积[m ² /g]	~0.15	~0.20	~0.001
比表面积[m ² /g]	1000	1500	900
微孔直径[nm]	<0.9	1.4	2.6

1. 微观结构

活性炭纤维的结构不象粒状活性炭那样有微孔、过渡孔和大孔之分,只有微孔,没有过渡孔和大孔,而且孔径的分布比较狭窄和均匀,微孔范围在 $5\text{nm}\sim 14\text{nm}$ 。两者的结构模型如图 1-1-1 所示。大孔起扩散作用,微孔起吸附作用,大孔为吸附质提供了通道,使吸附质更容易到达微孔,这是有利条件。但是由于粒状活性炭外表粗糙,微孔又位于活性炭内部深处,因而使大孔未能起到扩散作用,却起了屏蔽作用,即当吸附质在通过粒状活性炭填充层时,是经过沟槽而不进入大孔,微孔不能全部发挥作用,故吸附效果相对较差。活性炭纤维则不同,其表面平整、光滑,纤维的空隙相似于大孔,起充当渠道作用,在吸附时,吸附质必须通过紧密堆积的丝束间的大孔,便于吸附剂与吸附质之间的接触,使吸附效果增强。更重要的是微孔位置的不同还导致两者的毛细管凝聚效应的不同。位于活性炭内部深处的微孔,其毛细管凝聚作用不甚明显,甚至可以认为不产生毛细管凝聚作用;活性炭纤维的微孔全部位于表面,其孔径又比活性炭的孔径小近一倍,甚至一倍多,故所有的孔均很容易产生毛细管凝聚作用,吸附质的分子就容易凝聚于微孔之中不易蒸发出去,从而提高了吸附效能。活性炭纤维对某些有机物的平衡吸附容量(20°C 时饱和蒸汽下的吸附容量)示于表 1-1-2,表中还列入粒状活性炭的参数,以资比较。显然,用活性炭纤维对恶臭物丁基硫醇的吸附容量比粒状活性炭约高 40 倍,其它物质约高 1.5~2 倍。国内实验数据也证明了这样的结论,见表 1-1-3 (25°C 时饱和蒸汽下的吸附容量)。

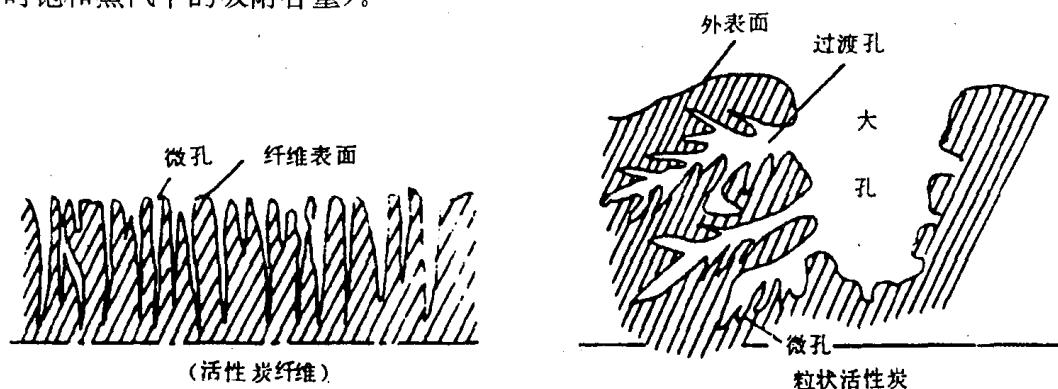


图 1-1-1 活性炭纤维和粒状活性炭孔结构模型

表 1-1-2 有机物的平衡吸附容量

吸附质	毛毡状活性炭纤维 [重量%]	粒状活性炭 [重量%]
丁基硫醇	4,300	117
二甲基硫	64	28
氮	53	43
三甲胺	99	61
苯	49	35
丙酮	41	30
三氯乙烯	135	54
苯乙烯	58	34
乙醛	52	13
甲醛	45	40
甲苯	47	30

表 1-1-3 有机物的平衡吸附容量

吸附质	活性炭纤维 [mg/g]	粒状活性炭 [mg/g]
正丁硫醇	1104.8	613.0
二甲硫醚	686.6	436.6
二硫化碳	723.5	520.1
四氯化碳	763.6	540.8
三氯甲烷	581.6	357.8
苯	325.9	213.3
苯乙烯	327.6	219.4
甲苯	333.3	243.4
环己烷	231.6	185.1
丙酮	319.3	224.3
乙醇	298.9	196.9
甲醇	288.0	204.5
乙醚	316.0	273.4
乙二胺	257.1	199.1

吸附容量的大小还与吸附剂的比表面积和孔容积有密切关系。从表 1-1-1 数据就可看出,活性炭纤维的比表面积比粒状活性炭大。由于原料、浸渍处理和活化条件不同,活性炭纤维的孔结构参数也是不同的,表 1-1-4 数据表明,除酚醛树脂活性炭纤维外,其它活性炭纤维均比粒状活性炭具有较大的孔体积和大的比表面积,因此它具有很大的吸附容量。图 1-1-2 为活性炭纤维和活性炭的微孔分布情况,可见活性炭纤维在 1nm 以下到 2nm 的部位体积和直径对数的比值($\Delta V / \Delta \log D$)出现峰值,而活性炭却是直径较大的微孔,这样活性炭纤维的有效吸附表面积自然要多于粒状活性炭。因为活性炭纤维比表面积大,并具有大量微孔结构的特征,使得吸附质在活性炭纤维内扩散阻力甚小,吸附速度甚快。图 1-1-3 示出活性炭纤维静止浸渍在碘溶液时的吸附容量与时间的关系,其吸附速率比粒状活性炭快得多。

表 1-1-4 活性炭纤维与活性炭的比表面积及孔容积比较

吸附剂	比表面积 [m ² /g]	孔体积[ml/g]		
		微孔	非微孔	总孔体积
(小炉)粘胶基活性炭纤维	2228.0	0.7009	1.264	1.9649
(大炉)粘胶基活性炭纤维	1700.6	0.6394	0.445	1.0844
聚丙烯腈基活性炭纤维	800~1200			
酚醛基活性炭纤维	655.0			0.5816
粒状活性炭	768.0			0.75~0.85

另外,活性炭纤维比粒活性炭有更大的外表面积。由表 1-1-1 可知,其外表面积比粒状活性炭大 100 倍以上,两者的体积密度相差 10 倍。这使得纤维比粒子有更多的微孔可直接与吸附质接触,而且吸附质可直接在暴露于纤维表面的三次孔上进行吸附和解吸,因而也就能更快地使其达到吸附平衡,进而更有效地利用微孔。这也说明为什么在同样比表面积时,活性炭纤维比粒状活性炭对吸附质的吸附能力更高,在吸附低浓度的以至痕量的吸附质时

也更有效。图 1-1-4、图 1-1-5 是两种气体的等温吸附线,由图可知,在处理浓度低的污染物时,粒状活性炭的性能就相见逊色。

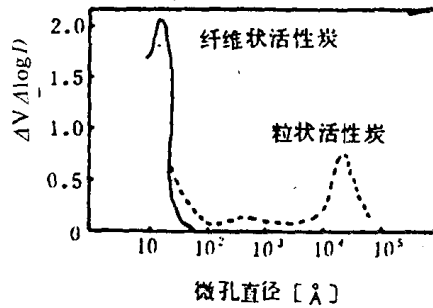


图 1-1-2 微孔直径分布曲线图

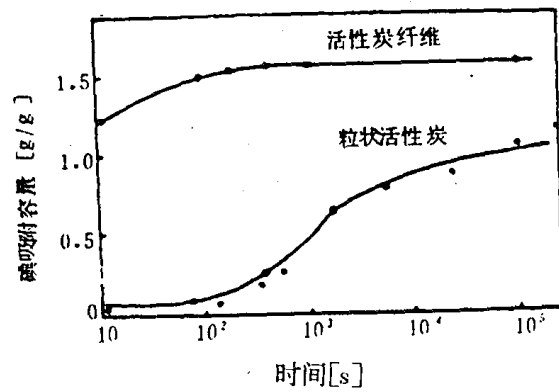


图 1-1-3 吸附容量与时间之间的关系

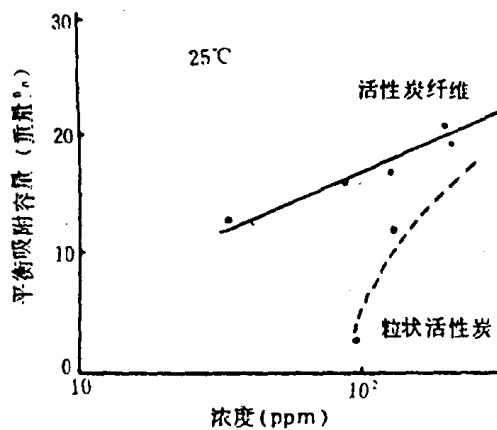


图 1-1-4 甲苯的等温吸附曲线

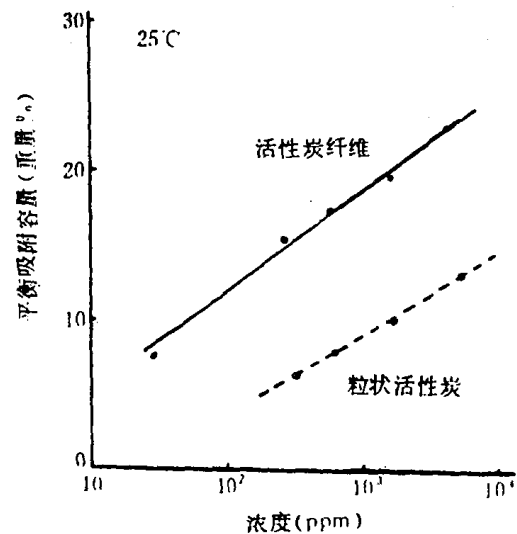


图 1-1-5 丙酮的等温吸附曲线

活性炭纤维的化学组成和表面化学结构也与活性炭有一定的差异,如表 1-1-5 和表 1-1-6 所示。正是由于这种差异,导致了活性炭纤维对某些吸附质有着特殊的吸附能力。例如,聚丙烯腈基活性炭纤维中含有一定量氮,除以 C-N 结合形式存在外,还以 N-N 的结合形式存在,这对 SO_2 、 H_2S 和丁基硫醇等有着特殊的吸附能力;活性炭纤维表面存在着大量的含氧官能团(有羟基、羰基、羧基、内酯基等酸式或碱式含氧官能团),因此,它比一般活性炭更容易与极性吸附质形成氢键,能够对带有芳环的吸附质产生诱导力,并与芳环的 π 电子较容易亲合,从而导致它对含氧、氯和芳环的物质具有更好的吸附能力。

表 1-1-5 活性炭纤维和活性炭的化学组成[%]

吸附剂	碳	氢	氧	氮	各种金属
聚丙烯腈基活性炭纤维	89.3	0.9	4.0	5.8	
人造丝基活性炭纤维 A	92.0	0.8	2.9	—	~0.15
人造丝基活性炭纤维 B	94.5	0.6	3.5	—	~0.10
粒状活性炭	93.3	1.0	3.3	—	1.5

表 1-1-6 活性炭纤维和活性炭的表面官能力含量[mmol/g]

官能团含量	吸 附 剂		
	粒状活性炭	活性炭纤维 (H ₂ O 蒸汽活化)	活性炭纤维 (CO ₂ 活化)
-COOH	0.0580	0.0675	0.0576
-OH	0.0980	0.1355	0.1651
内脂基	0.0424	0.1348	0.0639
酸性官能团总量	0.1984	0.3373	0.2865
碱性官能团总量	0.4151	0.4579	0.4210

2. 宏观形态

活性炭纤维的制品种类众多,目前已有:毛毡(无纺布)、纸片、蜂窝状物、织物、杂乱的短纤维和纤维束等形状,在工程应用时具有更大的灵活性和简易性。它们具有一定的强度和形状,不易粉化,在振动下不会产生装填松动和过分密实现象,克服了粒状、粉状活性炭在操作过程中易形成沟槽和沉降等问题。织物形式的活性炭纤维本身能起骨架作用,由它们组成的吸附装置更为紧凑。它们更适用于吸附和解吸操作较为频繁的废水处理和空气净化。

此外,从表 1-1-1 可见活性炭纤维的单丝直径远远小于粒状活性炭柱体直径,解吸时吸附质扩散出来的路程相对来说也更短,所以可以在更缓和条件下解吸,不像粒状活性炭那样需要高温,解吸时间也大大缩短。图 1-1-6 为甲苯的吸附和解吸性能,清晰地表明:粒状活性炭解吸时,以 150℃ 氮作载体,经历 60 分钟,还未解吸 50%,而活性炭纤维于同样条件下,10 分钟内就几乎解吸完全。表 1-1-7 是两个装有不同吸附剂的溶剂回收装置的解吸条件比较,由于活性炭纤维的吸附层很薄,故要求的解吸温度较低,所需的时间也短。

三、活性炭纤维的具体应用

1. 强腐蚀性溶剂回收

含氯烃类化合物对环境污染已引起广泛注意,这些化合物一般在化学、金属、电子及其有关工业中用作有机溶剂及金属、电子零件等的除油剂和清洗剂。过去用粒状活性炭回收

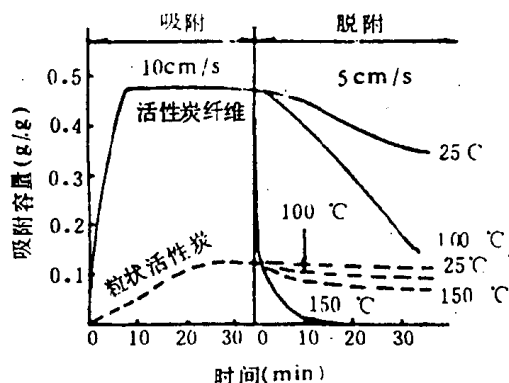


图 1-1-6 甲苯的吸附及解吸性能

吸附层高度=10mm, 入口气体温度 20℃

甲苯浓度=1500ppm

表 1-1-7 解吸条件比较

项 目	活性炭纤维 溶剂回收装置	粒状活性炭 溶剂回收装置
解吸温度(蒸汽)	~100℃	110℃以上
解吸时间	3~8min	30min 以上

已有成功经验。但在吸附剂解吸阶段,水蒸汽温度高达 150℃,少量的溶剂残留物在蒸汽和活性炭中的过渡金属(Fe,Cu 等)催化作用下,水解成盐酸、氯乙醇和其它有机物,pH 值显著下降,会腐蚀设备装置。特别是 1,1,1—三氯乙烷很容易分解,用粒状活性炭回收不仅含盐酸,需蒸馏提纯,而且储存过程中要加防止溶剂水解的抑制剂,使成本和操作费用增加。如选用活性炭纤维吸附装置,由于吸附速率快,解吸时间非常短,不到 10 分钟,解吸温度在 100℃左右,对溶剂的热影响微弱,而且活性炭纤维中具有催化分解作用的金属氧化物含量少,仅是粒状活性炭的 1/2~1/10,抑制了水解催化作用。所以用活性炭纤维回收含氯烃类化合物,生成的盐酸浓度低,系统的腐蚀危害小,因此容器、阀门、管道都可采用普通的不锈钢制造,无需使用合金材料。回收的溶剂质量也高,无需蒸馏提纯。表 1-1-8 列出了活性炭纤维和粒状活性炭吸附回收氯甲烷过程中由分解产生的酸含量(换算成 HCl)的比较,活性炭纤维产生的 HCl 的含量约为粒状活性炭的 1/40,不必担心设备的腐蚀问题。表 1-1-9 比较活性炭纤维和粒状活性炭回收的三氯乙烷的纯度,活性炭纤维回收溶剂的质量比粒状活性炭回收的好。表 1-1-10 为活性炭纤维回收氯乙烷的例子,从整个投入产出的经济核算来看,活性炭纤维溶剂回收系统比粒状活性炭回收系统成本低、效益高。此外,还有三氯乙烯、四氯乙烯等其他氯化碳氢化合物,也已证明用活性炭纤维处理是相当理想的,如表 1-1-11 所示。

表 1-1-8 吸附氯甲烷时 HCl 发生量

项 目	HCl 发生量[mgHCl/kgCH ₂ Cl]		
吸附剂	回收溶剂中	分离后的水中	总发生量
活性炭纤维	1.4	6.9	9.3
粒状活性炭	3.5	3.54	357.5

表 1-1-9 吸附 1,1,1—三氯乙烷质量比较

实验参数	新溶剂	活性炭纤维 回收的溶剂	粒状活性炭 回收的溶剂
pH	7	6~6.7	—
含酸量[mg/L]	5	1.5	25~75
溶剂分解	不可见	不可见	可见
稳定度浓度	1%	0.6%	0.2%

2. 反应活性溶剂回收

对于酮类化合物,其反应活性大,尤其是甲基乙基酮和环己酮溶剂,当用粒状活性炭回

收时,这些酮在空气、蒸汽和过渡金属的存在下,分解成已二酸和联已酰(丁二酮),反应产生的热量保持在活性炭颗粒里,如果反应再延长一段时间,在气流小的条件下则发生火灾。使用活性炭纤维回收酮溶剂,则情况大为改观,原因是:活性炭纤维金属含量低,使溶剂残液与空气、蒸汽反应速率大大降低;解吸周期短,频率高,加之解吸彻底,吸附床上仅残留极微量溶剂进行反应;纤维直径小,使之易接触气流,并且重量轻、充填密度为粒状活性炭的 1/10,结构非常疏松,很快能将反应热释放入气流中,不会产生热量积蓄。

表 1-1-10 活性炭纤维和粒状活性炭装置的比较

装 置 名 称		活性炭纤维装置	粒状活性炭装置
工作条件	溶剂	氯乙烷	氯乙烷
	浓度	300ppm	300ppm
运转指标	风量	35m ³ /min	35m ³ /min
	吸附剂量	100kg	1320kg
运转指标	鼓风机	250mmH ₂ O × 5.5kW	750mmH ₂ O × 11kW
	除去率	99%	80%
运转指标	水蒸汽量	200kg/h	360kg/h
	吸附剂补充	不用	10~15%/年
运转指标	网格更换	不用	1 回/年

表 1-1-11 活性炭纤维装置吸附含氯化物实例

溶剂名称	浓度[ppm]	风量[m ³ /min]	装置型式	回收率[%]
氯(代)乙烯	700	30	2N—4	99
氯(代)乙烷	4400	32	2VG—12	99
二氯甲烷	22300	11	4UG—24	99
四氯化碳	3000	21	2N—8	98
四氯乙烯	8000	60	2VG—12	98

表 1-1-12 甲基乙基酮吸附床产生 CO 量[ppmv]

加热温度	粒状活性炭	活性炭纤维
100℃	80	140
150℃	300	195
200℃	2000	200
250℃	7200	180
300℃	33000	90
425℃	4000	1000

表 1-1-12 是实验室中关于活性炭纤维和粒状活性炭吸附床起火可能性实验结果(使含有 1800ppmv 甲基乙基酮的空气以 0.5m/s 的速度通过一根装有等体积两类吸附剂的钢管,周围的加热炉以 2.5℃/min 速率升温,以产生 CO 量作为炭起火程度指标),表明粒状活性炭在 200℃以上时燃烧的可能性极大,而活性炭纤维在低于燃点温度 425℃不存在燃烧的可能性。表 1-1-13 列出了一个典型应用活性炭纤维回收含有甲基异丁基酮和环己酮为主要成份的混合溶剂的数据资料,多年未发生火灾。应用于含酮气体的其它活性炭纤维溶剂回收装

置也都取得了类似的效果。

表 1-1-13 活性炭纤维回收含酮混合溶剂

混合溶剂	甲苯、乙酸乙酯、甲基异丁基酮、环己酮
浓度	2000ppmv
溶剂排放量	12.6kg/h
气体流量	30.5m ³ /min
装置类型	2N-4(2室-4单元)
吸附时间	10min
解吸时间	8min
回收率	98%
蒸汽消耗	42kg/h

3. 低浓度污染物回收

如前所述,活性炭纤维的独特性能之一是吸附效率相对地与污染物的浓度无关,因而能有效地从水体或空气中分离微量污染物(ppm 数量级),诸如苯酚和各种农药。另外,对于浓度低、气(水)量大的排气(水)处理,吸附剂层的压力降对装置运转的技术经济评价影响甚大。与粒状活性炭相比,活性炭纤维的吸附,解吸速率快,可选择薄的吸附层,取用大的吸附面积,吸附材料的使用量仅为粒状活性炭的 1/15~1/100,所以吸附装置可以设计成小型、轻型且压力损失小,其运转费用大大低于其它吸附剂的操作。图 1-1-7 为压力损失的比较。

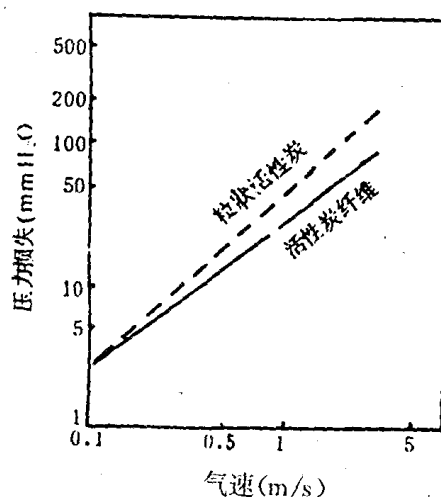


图 1-1-7 压力损失比较

最典型的应用例子是粘胶纤维行业(生产人造丝、玻璃纸)的废气处理了。这种废气含有 H₂S 和 CS₂ 气体,且浓度稀、气量大。在粒状活性炭吸附该废气过程中,由于 H₂S 被化学吸附在活性炭上,氧化成元素硫和硫酸,放出大量反应热,不仅造成吸附床过热甚至着火危险,而且生成的元素硫堵塞了活性炭的孔隙,造成活性炭迅速失活,对 CS₂ 的吸附能力大大降低。所以这种废气需经两步处理,即先净化 H₂S,再回收 CS₂。湿法净化 H₂S 要消耗大量烧碱、苏打等化工原料,而且引起排出废液的二次污染问题。用活性炭纤维净化 H₂S 和回收 CS₂ 都取得了比其它方法更为显著的效果。国内在实验室装置上考察 H₂S 的动态特性时,表明活性炭纤维可使含 H₂S 气体净化程度达 99.7%~99.9%,表 1-1-14 为实验结果。日本已有活性炭纤维回收 CS₂ 的装置,其工作情况与粒状活性炭比较如表 1-1-15 所示,该吸附装置设计轻巧,设备投资小,阻力降小,动力消耗也低。

表 1-1-14 活性炭纤维对含 H₂S 气体的净化能力

穿 透 点					饱 和 点			
时间 [min]	处理气 体能力 [m ³ /g 炭]	H ₂ S 浓度 [ppm]		活性炭纤 维增重 [g/g 炭]	时间 [min]	处理气 体能力 [m ³ /g 炭]	H ₂ S 浓度 [ppm]	活性炭纤 维增重 [g/g 炭]
		进口	出口				出口	
140	0.268	4447	1.03	0.4056	853	164	4440	0.929
2813	5.41	135	0.4	0.8473	509	4976	128	1.139

表 1-1-15 CS₂ 回收装置工作情况比较

工作状态 \ 吸 附 剂	活性炭纤维	粒状活性炭
处理废气风量[m ³ /h]	108	6000
进口 CS ₂ 浓度[ppm]	300	4400
出口 CS ₂ 浓度[ppm]	20	1000
吸附率[%]	99	77
每日吸附 CS ₂ 量[kg]	18	16000
工作周期[h]	1	8
填装量[kg]	27	6000
每时每公斤吸附剂吸附 CS ₂ 量[g]	28	10.2

4. 其他难处理物质回收

粒状活性炭对低沸点物质(如氯甲烷、苯、氯乙烯等)的回收率很低,因吸附后,吸附带厚度加大(即在特定条件下在一定水平以上用于吸附回收的相应最低厚度)。如对酚的吸附,解吸后在湿状态下,粒状活性炭的吸附带厚度超过 2m,而活性炭纤维只要 5cm 左右。显然活性炭纤维对低沸点物质有较高的回收率。

对于聚合单体和难以解吸的高沸点物质,用活性炭纤维吸附也收到特别好的效果。因用 100℃ 的水蒸汽和 120℃ 的热空气就能有效地进行解吸。循环地进行吸附和解吸操作,对吸附能力影响很小。如粒状活性炭在处理含苯乙烯之类气体时,难以保持长期连续运转,而活性炭纤维却对除去这种产生恶臭的物质能发挥很好的作用。活性炭纤维还能用于吸附处理沸点达 200℃ 的溶剂。其它适用的高沸点物有三甲苯和苯酚等。

四、结论

活性炭纤维在环境保护领域中有着广阔的发展前途。我国的活性炭纤维的研究由于起步晚,在环境保护方面应用研究尚处于初级阶段,有待于投入力量、加快开发。

参考文献

1. 王茂章,贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用. 北京: 科学出版社, 1984
2. 沃联邦. 医药设计. 4, 1982
3. 徐敏龙. 人造纤维. 69(5), 1985
4. 永田洋文,吉田俊正. (日)化学经济. 24(4), 1977
5. 曾汉民,郭锡坤,吴桂强. 合成纤维工业. 36(5), 1983
6. 梁树宝. 全国活性炭学术讨论会论文集. 1981
7. 森本佐一. (日)化学经济. 23(13), 1976

8. 松尾达树. (日)纤维学会志. 33(6), 1977
9. 张铁民. 人造纤维. 66(2), 1985
10. 松尾达树, 福田卓司. 新しじ高性能吸着剂. 1977
11. 曾汉民, 郭锡坤, 吴桂强. 环境科学丛刊. 5(2), 1984
12. 曾汉民, 郭锡坤. 合成纤维工业. 37(3), 1984
13. 曾汉民, 符若文, 陈宝丽. 水处理技术. 13(3), 1987
14. 朝永享. 特开昭 49-133293
15. 石桥一二, 小林力夫. (日)纤维学会志. 32, 1976
16. 娄性义. 国外环境科学技术. 5, 1983
17. 福田卓司, 木番浑雄, 饭岛宏. 公害对策と技术开放. 8, 1981
18. Gladis, G. P. Chemical Engineering Progress. 56(10), 1971
19. Kenson, R. E. Environmental Progreess, 4(3), 1985
20. 张铁民. 化纤纺织设计. 1, 1984
21. 钱新荣, 徐爱新, 康国荣, 李晋营. 全国活性炭学术讨论会论文集. 1981

1-2 活性炭纤维(ACF)对水中卤代烃吸附作用和机理的研究

一、吸附理论简述

对于固体吸附剂,有固—气和固—液两种吸附系统。固—气系统研究较多,也有系统的吸附理论,提出了许多理论模型。实验得到的各种等温线可以归纳成五种基本类型,而理论模型大致上可分为三类:第一类模型假设被吸附在固体表面的分子不能移动,是定位吸附。其中包括了形成单分子吸附层和多分子吸附层的情况,Langmuir 单层吸附理论和 BET 多层吸附理论是这类理论的代表;第二类模型假设被吸附分子可以在固体表面上移动,即可移动吸附,固体表面被吸附分子只是失去一个垂直方向的平动自由度,还可以在表面上作二维流动。这一理论被称为吸附膜状态方程理论;第三类模型从固体表面存在着势能场出发,认为落入势能场的被吸附分子就构成了吸附层。

所谓 Langmuir 方程,是基于以下假设而导出的:(A)吸附是单分子占据一个吸附位置;(B)被吸附的分子不能移动;(C)吸附剂表面均匀;(D)被吸附分子之间的横向相互作用可以忽略。

用于液相吸附时,Langmuir 公式形式为

$$q = \frac{Q^0 bc}{1 + bc} \quad (1-2-1)$$

式中: c —平衡时液相浓度;

Q^0 —常数,相当于单分子层吸附量;

q —吸附量;

b —常数, $b = K_a / K_b$;

K_a —吸附速率常数;

K_b —脱附速率常数。

Brunauer、Emmtt 和 Teller 基于 Langmuir 模型提出了多分子层吸附理论。其基本假设是:(A)吸附是多层的;(B)不同位置吸附的分子层数不一定相同;(C)第一层吸附热与其余各层吸附热不同;(D)吸附剂表面均一,且被吸附分子之间没有相互作用力。BET 方程形式为:

$$q = \frac{Q^0 B x}{1-x} \left[\frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(B-1)x - Bx^{n+1}} \right] \quad (1-2-2)$$

式中: n —吸附层数;

Q^0 、 B —常数, 相当于单分子层吸附量;

q —吸附量;

x —相对压力, $x = p/p_0$, p 为气相分压, p_0 为饱和蒸汽压力, 对液相吸附;

$x = C/C_s$, C_s 为饱和浓度。

式(1-2-2)适用于吸附层数为 n 层的情况。如果吸附层数无限制, 即 $n = \infty$, 则(1-2-2)变为

$$q = \frac{Q^0 B x}{(1-x)[1+(B-1)x]} \quad (1-2-3)$$

式(1-2-3)为 BET 二常数公式。

对于可移动吸附, Harkins-Jura 提出了一个经验公式:

$$\ln(P/P_s) = D - \frac{C}{(Q^0)^2} \quad (1-2-4)$$

式中: D , C —常数。

Harkins-Jura 方程式与 BET 公式所得结果很一致, 但符合实际情况的范围一般比 BET 大。

D-A 方程是势能模型的代表, 其表达式为

$$V = V_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (1-2-5)$$

$$A = RT \ln(P_0/P) \quad (1-2-6)$$

式中: V —吸附空间的体积(已凝聚的吸附质的体积);

V_0 —微孔吸附空间;

A —吸附势能;

E —特征吸附能;

n —常数。

另外, Freundlich 提出的方程常常能较好地描述吸附平衡数据, 方程式为

$$\theta = k P^{1/n} \quad (1-2-7)$$

式中: k , n —Freundlich 常数。

用于液相吸附时, Freundlich 公式形式为

$$q = k C^{1/n} \quad (1-2-8)$$

在研究液相吸附时, 由于所使用的理论都是从气相发展来的, 因此在液相吸附的应用中, 必须进行一系列的实验和进一步的理论探讨, 来找出这些理论在液相吸附系统研究中的适用性。另外, 对于液相吸附的定性描述也是不甚清晰的。研究者们从实验数据得出了一些吸附规律, 但却不能得出解释。这种情况自然与液相吸附实际上牵涉到吸附剂、溶质(吸附质)和溶剂三者性质有关。

二、活性炭纤维表面性能和官能团的测定

研究吸附作用之前, 首先对实验用各种 ACF, GAC 和 PAC 吸附剂的表面性能和官能团进行测试。吸附是一种表面现象, 与吸附特征及过程有关的是诸如吸附剂的微孔半径、孔