

化学纤维译丛

化学纤维厂废气及废液处理

第一輯

上海市化学化工学会化学纤维小组 編

上海市科学技术編譯館

化学纤维译丛
化学纤维厂废气及废液处理

第一輯

上海市化学化工学会化学纤维小组 編

*

上海市科学技术編譯館出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印張 4 12/16 字數 147,000
1965年3月第1版 1965年3月第1次印刷
印數 1—2,500

編 号：15 · 271

定 价：0.60 元

前 言

化学纤维工业的发展,不仅对解决人民的衣着问题有直接贡献,同时和其他工业部门的关系至为密切。但在生产水平日益提高的同时,也给人们带来了一些危害。例如在粘胶纤维生产上,常常要产生相当多的废气。每生产1吨粘胶纤维,大约会产生150米³的废气,其中包括二硫化碳和硫化氢。这些气体如果在空气中超过一定浓度,则对操作的工人或附近居民的健康就有严重的影响。同时粘胶纤维厂也能产生大量的酸性和碱性废水,如果不加处理而排入饮水河道,则对水生动物和沿河居民的生命也有危害。除此以外,醋酸纤维和各种合成纤维的生产上,也有各种废气、废液等问题的存在,有的牵涉到劳动保护,有的则同时也关系到经济核算。如果处理得当并且及时,不仅可以解决生产安全问题,同时也能化有害为有用,为国家增加财富。所以化学纤维生产上的废气、废液等的处理及回收利用问题,意义十分重大。

本专輯试图汇集国外有关处理化学纤维厂废气、废液的科技文献资料,提供一些可能进行的解决途径,以便我国化学纤维专业人员以及从事劳动保护和城市环境卫生的同志参考。

选入第一輯的文献大都是属于粘胶纤维生产上的,或者和它有关的资料,这是目前比较迫切需要解决的问题。以后将根据需要再选译其他品种方面的文献。

第一輯承华东纺织工学院化学纤维教研组及纤维科学研究室许多同志热诚支援,协助进行翻译和审校;在选题过程中承上海市纺织工业局设计室、安乐人造丝厂及上海第一人造纤维厂等提供宝贵意见,特此一并致谢。

由于我们水平有限,本輯选题和译文质量方面都可能存在不少问题,欢迎读者批评指教。

上海市化学化工学会化学纤维小组

1964年11月

目 录

粘胶纤维生产上废气和废水的综合净化	1
化学纤维生产无害化的方法	6
粘胶纤维生产上净化空气中硫化氢的装置	11
粘胶纤维生产上废气的净化	12
Giammarco-Vetrocoke 法分离废气中的硫化氢	14
空调和通风设备中的精密过滤器	16
灰尘、蒸汽和烟雾的电过滤法	21
粘胶纤维厂中废水悬浮物的清除问题	23
工业废水净化的热方法	27
超强力粘胶帘子线生产上废水的净化法	33
废水再生技术	42
废水澄清方向的新发展	45
纺织及纤维工业中的废水引起河水污损的因素	46
从二硫化碳生产的废气中回收二硫化碳的经济效果	47
以“沸腾”层吸附二硫化碳时活性炭的选择	50
二硫化碳的精制	56
流态床吸附二硫化碳	64
粘胶帘子线生产上二硫化碳和硫化氢的平衡问题	68
从离心纺丝机上的蒸气-空气混合物中回收二硫化碳	71
烧碱废液的连续过滤法	73

粘胶纤维生产上废气和废水的综合净化

Б. Я. Барочина, С. М. Голянд, С. Б. Захарьина

粘胶纤维工厂排出的废气中含有硫化氢和二氧化硫,足以污染大气,而排出的废水中的锌盐及其他有害物质,则能毒害水源。通风排出的废气中含硫化氢 $0.1\sim 0.6$ 克/米³;废水中硫酸达7克/升时,锌的浓度在30~1000毫克/升左右。

废气中的硫化氢可以用干法或湿法进行净化。干法(采用氢氧化铁和活性炭)的优点在于设备构造简单,实际上能够充分净化,而没有废水。然而,由于固体吸附剂的吸收速度小,设备庞大;尽管吸收速度小但吸附剂的流体阻力却很大,故操作过程相当困难,而且成本高。

湿法的设备构造紧凑而又经济。象羧基乙胺法或砷-苏打法已经广泛地被应用于从易燃废气中彻底地清除硫化氢。硫化氢从气体中析出,转变成成为有用的产品,即元素硫(砷-苏打法)和浓缩的硫化氢(羧基乙胺法)。但从空调废气中清除硫化氢,采用这些方法并不合适,因为空气中的氧能将砷代亚砷酸氧化成不活泼的砷酸盐。在羧基乙胺溶液中,硫化氢实际上全部氧化成砷代硫酸盐;而羧基乙胺本身部分地被氧化和聚合,因而大量地被消耗掉。

基于采用有机催化剂的方法可能是有前途的。这方法在设备形式上和铁-苏打法相似^[1,2],后者的设备形式又相似于砷-苏打法^[3]。此法也能充分清除空气中的硫化氢,并且氧的存在不影响操作过程。但能否适用于粘胶纤维厂,尚需作进一步的研究。在铁-苏打法中,由于大量副产物(砷代硫酸盐)的生成,消耗了大量的苏打,为了获得硫而损失很多的铁。得到的硫中,含有大量的杂质(氢氧化铁),难于在生产上直接利用。

粘胶纤维工业中废水的净化方法,是将酸性污水和碱性及粘胶的污水混和起来,分掉纤维素沉淀,用苛化方法分离出难溶的氢氧化锌。这一流程不能保证完全清除废水中的锌。最近研究了帘子线生产上的浓缩酸性污水中(Zn^{+2} 达700毫克/升)清除锌的方法^[4]。建议加上相应的硫化钠、苏打及苛性碱,以生成硫化锌、碳酸锌以及氢氧化锌,再用沉降法除去锌。

研究了用离子交换方法净化长丝生产中 Zn^{+2} 达70毫克/升而其他盐类达3克/升的废水^[5]。

短纤维生产上的废水中锌离子浓度不高(约为8毫克/升)^①,但含盐量达18克/升,同时含硫酸7克/升。由于锌的浓度低,从经济上来考虑,借硫化钠、苏打或苛性碱进行净化是不合理的。而溶液中盐的浓度高,对于离子交换方法的采用是有妨碍的。

如欲分别地处理空调废气中的硫化氢及废水中的锌,将导致不必要的建造独立的设备,分别管理,并在每一过程中消耗大量的化学药品。

锌离子在弱酸性,以及特别在碱性溶液中,与硫化氢作用生成难溶解的硫化锌($IP_{ZnS}=7.4\times 10^{-27}$)。所以利用废水来净化空调废气中的硫化氢,而同时使废水中的锌呈微溶性硫化锌的形式分离出来的方法是有前途的。按照这一方法,硫化锌在特殊的炉子中焙烧后可以制得硫酸锌(或者在高压釜中氧化,或者溶解在硫酸中使分离出浓硫化氢,再采用Клаус法将硫化氢转化为元素硫)。

应当指出,这样的综合净化过程,也可采用氢氧化钠溶液,在文丘里管中从气体介质中选择性地吸收硫化氢,生成硫化物(硫化钠)的方法^[6],利用硫化钠分离废水中的锌。在很紧凑的装置中,以文丘里管用碱溶液吸收硫化氢的方法进行得很有效,但实现这一方法需要氢氧化钠和相当数量的电能。

关于这一课题,国家气体净化科学研究所(НИИОГАЗ)等三个研究机构,对废水和空调废气的综合净化处理途径进行了探索性的研究工作。如这一方法能实现,则利用互相作用,可使有害物质被分离,而同时获得有用的产物。

一、试验设备和研究方法

试验工作是在产率为50米³/小时气体量的装置上(图1)进行的。欲净化的空气以对流形式通过含锌的溶液吸收剂,已被净化的空气放入大气中,溶液继续不断地循环着,直到锌离子完全清除。锌溶

① 原文为80毫克/升,恐有誤——譯者注。

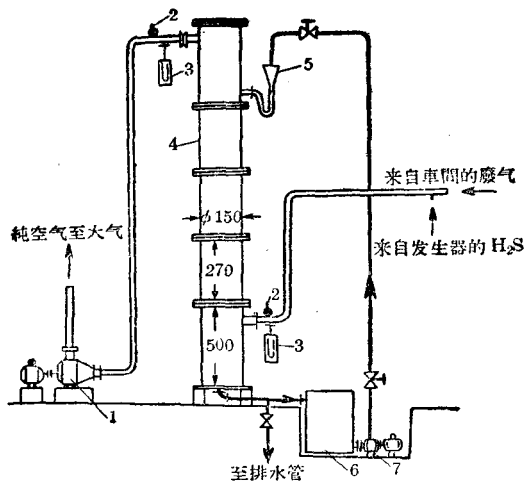


图1 从废气中清除硫化氢及从废水中清除锌的综合净化装置流程图

1—鼓风机BII-4；2—工业用温度计；3—U形压力表；4—吸收塔；5—漏斗；6—受器；7—离心泵

液用软水制备，加入碱液调整 pH 值。吸收器是具有 6 块塔板直径为 0.15 米的塔；塔板上孔的直径为 8 毫米，孔的总面积占塔板面积的 25%，吸收器的总高度为 2.6 米。

以定期地在一定时间内注入吸收器的溶液体积来进行喷淋强度的测定，借孔板流量计测定欲净化空气的流量。系统中各部分的流体阻力用 U 形液体

压力表测定。用碱法不断地分析欲净化空气中的以及经过净化处理后空气中的硫化氢含量。

空气经过含有醋酸锡的鼓泡器用吸气器吸出^[7]。喷入的溶液在整个循环过程中每小时分析一次。用络合法和“打蔴蔴法”测定溶液中锌离子的含量；用碘法测定硫化物和硫代硫酸盐的含量。溶液的 pH 值每小时测定一次^[8, 9]。

二、结果与讨论

吸收器的流体阻力取决于喷淋密度(22.8~2.8 米³/米²·小时)和空气流速(0.85~0.33 米/秒)，如图 2 所示。

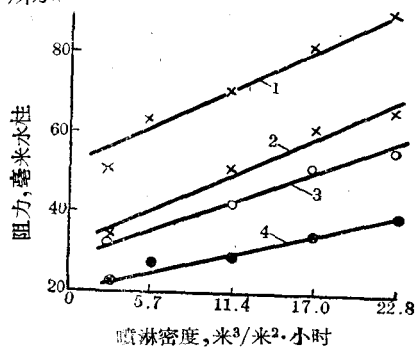


图2 在不同的空气流速时，喷淋密度与塔阻力的关系

1—空气流速 0.85 米/秒；2—空气流速 0.63 米/秒；
3—空气流速 0.47 米/秒；4—空气流速 0.33 米/秒

表1 从废水中清除锌和从空调废气中清除硫化氢的综合净化实验结果

在试验开始时 [Zn] 的含量 (毫克/升)	pH		空气 流速 (米/秒)	喷 淋 密 度 (米 ³ /米 ² · 小时)	在试验开始时 [H ₂ S] 的含量 (克/米 ³)	空气中 清除 H ₂ S 的 净化度 (%)	经处理后溶液的组成 (毫克/升)				转移到溶液中的 H ₂ S (%)		
	试验 开始	试验 终止					[Zn]	[ZnS]	[Na ₂ S ₂ O ₃]	[Na ₂ SO ₄]	[ZnS]	[Na ₂ S ₂ O ₃]	[Na ₂ SO ₄]
149	10.1	8.9	0.63	22.8	0.3	92	0	210	136	30	68	25	7
450	10	8.1	0.63	22.8	0.3	53	0	480	36	80	87	3	10
1040	10	8.3	0.63	22.8	0.3	66	206	610	0	160	93	0	7
149	10	8.9	0.63	22.8	0.3	92	0	210	191	27	62	33	5
124	9	8.0	0.63	22.8	0.3	50	0	175	86	56	67	19	14
100	6.05	7.05	0.63	22.8	0.3	19	0	51	0	35	70	0	30
140	10	9.15	0.85	22.8	0.1	95	0	186	141	39	63	28	9
140	10	8.85	0.47	22.8	0.1	100	0	197	112	38	57	37	6
140	10	9.1	0.33	22.8	0.1	100	0	186	174	88	77	6	17
100	10	9.0	0.63	22.8	0.1	100	0	140	134	34	58	32.5	9.5
130	10	8.95	0.63	11.4	0.1	90	0	181	48	164	58	9	33
130	10	9.2	0.63	2.8	0.1		0	180	33	126	55	7	38
100	10	9.0	0.63	22.8	0.107	100	0	140	134	30	59	33	8
150	10	8.95	0.63	22.8	0.321	92	0	210	136	30	68	26	6
200	10.15	9.6	0.63	22.8	0.58	92	0	300	580	0	30.8	69.2	0

1. 噴淋溶液 pH 值的影响

在硫化氢的吸收过程中, 由于吸收了空气中的碳酸, 硫化氢部分地氧化为硫代硫酸盐和硫酸盐, 以及氢氧化锌被中和, 噴淋溶液的 pH 值从原来等于 10 降低到 8.8~8.9 (表 1)。

开始时 pH=7, 試驗終了时 pH 值提高到 7.1~7.7, 这样的现象可以解释为碳酸氢盐溶液中的部分碳酸被吹掉。由图 3 可以看出, 空气的净化程度取决于噴淋溶液的 pH 值。当噴淋溶液的 pH 值等于 10 时, 空气的平均净化度达 90%, pH 值降低到 6, 则平均净化度为 18%。这是因为硫化氢的吸收速度决定于吸收的推动力。

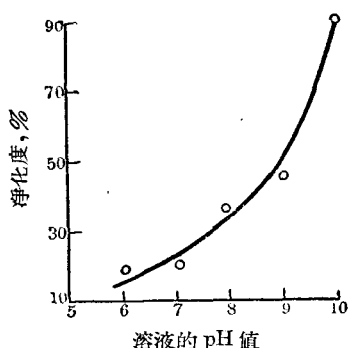


图 3 噴淋溶液的 pH 值与空调废气净化度的关系
(空气中 H_2S 含量 0.3 克/米³; 起始溶液中 Zn^{+2} 含量 0.1 克/升, 最终溶液 Zn^{+2} 含量 0 克/升; 噴淋密度 22.8 米³/米²·小时; 空气流速 0.33 米/秒)

在碱性的介质中, 吸收的推动力约等于硫化氢的分压力, 因为用溶液吸收时, 硫化氢转化为 $NaHS$ 和 Na_2S 。在酸性和弱碱性溶液中, 硫化氢是直接以 H_2S 的形式存在的, 因此, 在溶液的上空形成了平衡压力, 相应地降低了吸收的推动力。

保证有效净化的 pH 值等于 10。应当指出, 在所有的 pH 值的研究中, 都有硫酸盐和硫代硫酸盐产生。当 pH=10 时, 被吸收的硫化氢中有 3% 转化为硫酸盐, 而当 pH=6 时则有 30% 被转化。反过来, 硫代硫酸盐的生成率随着 pH 值的上升而增加, 当 pH=10 时, 硫代硫酸盐的生成占全部被吸收硫化氢的 50%, 而当 pH=6 时就观察不到了。

2. 噴淋密度和空气流速的影响

在任何空气流速时, 随着噴淋密度的增加, 空气的净化程度相应地上升 (图 4)。当空气流速在 0.33 米/秒时, 为了使空气达到充分净化, 噴淋密度为 11.4 米³/米²·小时就够了。当流速在 0.85 米/秒时, 即使噴淋密度为 22.8 米³/米²·小时, 空气也不能

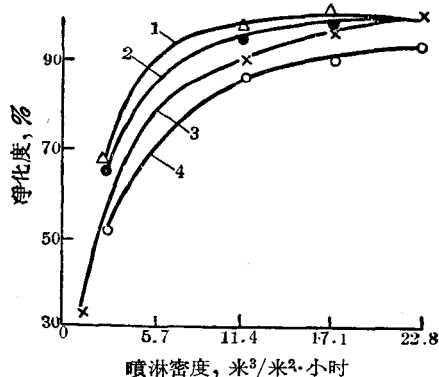


图 4 在不同的空气流速时, 噴淋密度与空气净化度的关系

- 1—空气流速 0.33 米/秒;
- 2—空气流速 0.47 米/秒;
- 3—空气流速 0.63 米/秒;
- 4—空气流速 0.85 米/秒

充分地净化。当噴淋密度一定时, 空气的净化度随着空气流速的下降而上升。

空气的净化度取决于噴淋强度 (升/米³)。在上述的设备中, 如溶液中的锌含量为 0.1 克/升, pH=10 时, 被净化后空气中的硫化氢含量为 0.1 克/米³, 为了使空气在流速为 0.3~0.85 米/秒范围内得到充分净化, 则噴淋强度要求为 8~10 升/米³。

3. 锌浓度的影响

試驗是在噴淋密度为 22.8 米³/米²·小时, pH=10, 空气流速为 0.63 米/秒, 以及欲净化的空气中硫化氢浓度为 0.3 克/米³的条件下进行的。锌在溶液中的起始浓度从 1 克/升变化到 50 毫克/升。在锌离子完全除净以前, 溶液在系统中不断地循环着。

在净化的循环过程中, 溶液的 pH 值和锌离子浓度下降, 相应地降低了空气的净化度 (从起始溶液进入系统的时刻开始, 一直到锌离子从溶液中完全除净为止, 当作净化循环的一个周期)。当溶液中锌离子的起始浓度高, 在空气中硫化氢的含量固定不变时, 試驗所经历的时间将增长, 介质的 pH 值下降。因此为了保持空气的高度净化, 必须将溶液定期地碱化。在本試驗中没有进行碱化。

随着溶液中锌离子浓度的改变, 或者更确切地讲, 是 $Zn:H_2S$ 比的改变, 硫化氢的氧化产物的组成也变了。当锌的浓度为 1~0.5 克/升时, 几乎所有的硫化氢都转化为硫化锌; 但当锌的浓度为 0.1~0.05 克/升时, 除硫化锌外, 还生成硫代硫酸盐和硫酸盐。

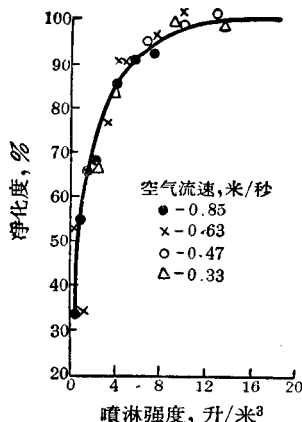


图5 喷淋强度与空气净化度的关系

4. 硫化氢浓度的影响

试验是在空气中硫化氢浓度为 $0.1 \sim 0.6$ 克/米³，喷淋密度为 22.8 米³/米²·小时，空气流速为 0.63 米/秒（喷淋密度 22.7 米³/米²·小时），锌离子浓度为 1 克/升以及 $\text{pH}=10$ 的条件下进行的。这样， $\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ 比的变化范围是 $1.5 \sim 10$ 。

在这些条件下，当硫化氢浓度从 0.1 改变到 0.58 克/米³ 时，空气净化度降低较小（图6）。在硫化氢含量为 0.1 克/米³ 时，空气净化得很完全，而当硫化氢含量为 0.58 克/米³ 时，空气净化度为 85% 。

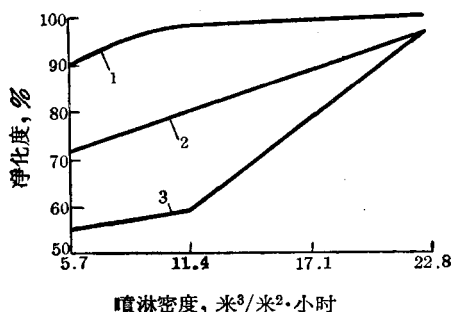


图6 当空气中含有不同浓度的 H_2S 时，喷淋密度与空气净化度的关系

(空气流速 0.33 米/秒； Zn^{+2} 含量 0.1 克/升； $\text{pH}=10$)

- 1—空气中 H_2S 浓度 0.1 克/米³；
- 2—空气中 H_2S 浓度 0.3 克/米³；
- 3—空气中 H_2S 浓度 0.6 克/米³

硫化氢被空气中的氧氧化所得产物的组成，根据 $\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ 的比而变化。例如，当空气中硫化氢含量为 0.1 克/米³，以及 $\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}=1$ 时，全部被吸收的硫化氢中有 81% 转化成硫化锌， 13% 转化成硫代硫酸盐，以及 6% 转化成硫酸盐。当空气中硫化氢含量为 0.58 克/米³ 时，全部被吸收的硫化氢中有 31%

转化成硫化锌，而 69% 转化成硫代硫酸盐。

图7表示 $\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ 比和清除空气中硫化氢的净化度之间的依赖关系。由图7可知，当空气流速在 $0.85 \sim 0.33$ 米/秒范围内，喷淋密度为 22.8 米³/米²·小时时，空气中除去硫化氢的净化度，不取决于空气的流速，而仅仅取决于 $\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ 的比：

$\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ 比	4	2	1
净化度，%	100	85~90	75

这样就允许认为，将吸收过程分成两个阶段来进行是合理的，即在第一阶段空气的净化进行到 $65 \sim 70\%$ ，而残留硫化氢的最终净化，在第二阶段完成。

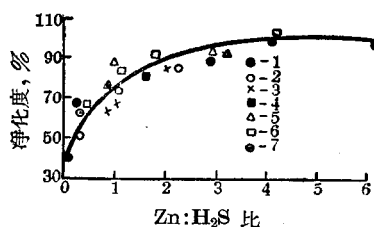


图7 $\text{Zn}:\text{H}_2\text{S}$ 比与空气净化度的关系

试验号	1	2	3	4	5	6	7
喷淋密度，米 ³ /米 ² ·小时	9.6	2.8	28	22.8	5.7	11.4	9.6
空气流速，米/秒	0.85	0.85	0.33	0.63	0.33	0.63	0.33

5. 溶液中加入硫酸钠及铁质对综合净化处理的影响

在人造纤维工业废水中，含有硫酸钠（达 40 克/升）及铁（ $2 \sim 10$ 毫克/升）。为了弄清楚这些组份对综合净化处理过程的影响，曾在处理能力为 3.6 升/小时的实验室装置上（图8）进行了试验。

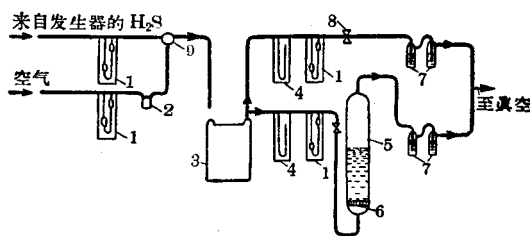


图8 从空气中清除 H_2S 及从废水中清除锌的模型装置流程图

- 1—流量计；2—分离器；3—混合器；
- 4—压力表；5—鼓泡器；6—过滤器；
- 7—吸收器；8—阀；9—混合器

混入一定量硫化氢的空气，通入鼓泡式玻璃吸收器，器底焊有1号多孔玻璃过滤器。根据试验条

件,在吸收器內注入濃度为 0.5~1 克/升的硫酸鋅溶液。在溶液中通入空气直到鋅离子全部除去为止。每 30 分钟測定一次溶液中鋅离子的含量。在試驗开始和終了时,对溶液中的硫代硫酸盐和硫酸盐,以及溶液的 pH 值进行測定。

在整个試驗过程中,測定进入吸收器中的以及淨化后空气中的硫化氢含量。在試驗时,鋅的濃度为 0.1 克/升, pH=10, 空气中含有硫化氢 0.3 克/米³, 流速为 0.34 厘米/秒。溶液中硫酸鈉的濃度在 0~40 克/升的範圍內变化。所得結果見表 2。

表 2 在模型裝置上从廢水中清除鋅和从空調廢氣中清除硫化氢的綜合淨化實驗結果
(起始溶液中含 Zn^{+2} 100 毫克/升; pH=10; 廢氣中 H_2S 濃度 0.3 克/米³)

溫度 (°C)	起始溶液組成		最 終 pH 值	最 終 溶 液 組 成 (毫克/升)				轉移到溶液中的 H_2S (%)			廢 氣 淨 化
	$[Na_2SO_4]$ (克/升)	$[Fe]$ (毫克/升)		$[Zn]$	$[ZnS]$	$[Na_2S_2O_3]$	$[Na_2SO_4]$	$[ZnS]$	$[Na_2S_2O_3]$	$[Na_2SO_4]$	
20	0.3	0	8.66	0	148	18	0	83	17	0	97
40	0.3	0	7.95	0	174	24.3	0	83	17	0	97
60	0.3	0	7.8	0	142	20.6	6	83	14.5	2.5	93
80	0.3	0	8.25	0	157	31.4	15.6	76	18.6	5.3	90
20	0	0	7.5	0	129	10.2	0	91	9	0	97
20	0.3	0	8.66	0	148	18	0	83	17	0	97
20	10	0	8.0	0	153	6	9.0	92	4.2	3.8	95
20	20	0	7.75	0	136	10	7.9	92	4.3	3.7	97
20	40	0	8.3	0	148	6	9.0	92	3.8	3.4	97
20	0.3	0	8.66	0	123	18	0	83	17	0	97
20	0.3	3	7.6	0	147	71	0	63	37	0	99
20	0.3	10	8.6	0	102	40	81	51	25	24	99
20	0.3	50	8.4	0	144	51	210	43	11.5	45.5	99

已經肯定,在溶液中的硫酸鈉并不影响从空气中除淨硫化氢的操作。可以看出,当溶液中硫酸盐濃度高时,硫代硫酸盐生成量减少。硫酸鈉濃度为 0.3 克/升时,生成 20~25 毫克/升的硫代硫酸盐,相当于被吸收硫化氢总量的 16~20%。当硫酸盐含量增加到 10~40 克/升时,生成 6~10 毫克/升的硫代硫酸盐(被吸收硫化氢总量的 4%)。

为了判明鉄盐对硫化氢吸收过程的影响,在溶液中加入 3~50 毫克/升的硫酸鉄(按 Fe 計),发现鉄的存在对副产物的形成有很大的影响。

在鉄濃度低时(3 毫克/升),全部被吸收硫化氢中几乎有 36% 轉化为硫代硫酸盐。当溶液中鉄的濃度增加到 10~50 毫克/升,除了硫代硫酸盐以外,还生成硫酸盐^①。当鉄濃度达 50 毫克/升时,全部被吸收硫化氢中有 50% 轉化为硫酸盐,在鉄存在下从空气中清除硫化氢的淨化度几乎达到 100%。

根据以上的数据,国家人造纖維企业設計院(ГИПРОИВ)在加里宁人造纖維联合工厂設計了綜合淨化处理的試驗裝置,以清除廢水中的鋅和空調廢氣中的硫化氢,在那里将确定全部工艺参数。

6. 溫度的影响

在粘胶纖維工厂中,含鋅廢水溫度达到 70~80°C(帘子綫生产中的鹽化浴,短纖維生产中的再生浴)。为了弄清楚溫度对硫化氢吸收过程的影响,在溶液溫度为 20~80°C 下进行試驗。这时溶液中含鋅 0.1 克/升, pH=10, 空气流速达 0.34 米/秒,空气中硫化氢的濃度为 0.3 克/米³。

发现溶液溫度从 20°C 上升到 40°C 时,空气的淨化度从 100% 降低到 95%,而在 80°C 时为 90%。

三、結 語

1. 处理廢水中的鋅和空調廢氣中的硫化氢,在一个綜合設備上进行是合理的。

2. 肯定淨化过程主要取决于 $Zn:H_2S$ 比,以及溶液中的 pH 值。此外,所得产品的組成受到溶液中所含硫酸鈉,特别是鉄盐的影响。

原載《ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА》1963 年第 5 期
46~51 頁

(吳宗鎔譯)

① 原文为亚硫酸盐,恐有誤——譯者注。

化学纤维生产无害化的方法

Д. Н. Геллер, С. Л. Зан

随着新的工业部门,特别是化学工业的兴起,关于新的生产过程对大自然和对人体影响问题的研究工作已经开始。

天然条件有把排泄出的有毒物质吸收的强大可能性。水池中的和空气中的氧气,把损害有机生命的大量物质强烈地氧化。大气和无穷的河网为此创造了十分有利的条件。

在化学纤维工业中,制造粘胶纤维时的毒性最大。如所周知,大量的二硫化碳、硫化氢、硫酸钠、硫酸锌、硫酸、多硫化物等等,以废物的形式排除出来。

若粘胶纤维工厂的生产规模不大,废水可以在河流里被氧化,大气可以有效地将通风排出的气体冲淡。然而随着每一工厂生产能力的上升,在它的周围较小的上空以及河流附近区域有害物的浓度就变得越来越大。因此,为了净化空气和污水,需要采用技术设备。

化学纤维工业,特别是粘胶纤维生产进一步的大规模发展,就必然扩大新厂的生产能力。同时,在这些工厂里就必须建立起有利于卫生的技术条件。

下面举一些例子。在生产能力为40~60吨/昼夜的粘胶短纤维厂中,每昼夜能向大气中析出8~12吨的二硫化碳蒸气,1.2~1.3吨的硫化氢蒸气。如通过高达120米的烟囱把它们送入高空,则远离喷出地点6公里处,才稀释到卫生标准所容许的浓度(0.01毫克/米³)。

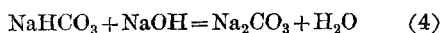
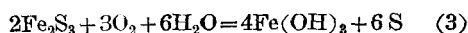
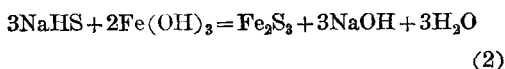
同样的工厂如生产能力为120吨,则在距喷出地点9公里的地方才能达到标准。生产能力为250吨的粘胶纤维联合工厂,只有在超过10公里的距离方可使大气无毒。在上述各种情况中,超出容许浓度的毒性将波及生活区。为了消除这种情况,必须将通风排出物进行化学的净化处理。

一、通风排出物的净化

用铁-苏打法清除硫化氢和用活性炭吸附法清除二硫化碳,是从通风排出气体中清除硫化氢和二硫化碳并且使二硫化碳和硫投入再生产的最常用的方法。

1. 硫化氢清除法(图1)

研究了铁-苏打法清除废气中的硫化氢,可以知道各种工厂在采用这方法时设备形式上的大概情形。在所有情况下,这方法的反应基本原理如下:



从上述反应可以看到,用焙烧过的苏打(以溶解状态存在于所谓洗液中)吸收硫化氢,生成硫氢化钠[式(1)];硫氢化钠再和悬浮状态存在于上述溶液

参考文献

- [1] Н. Brommer, W. Luhr, Stahl und Eisen, 76, 402 (1956).
- [2] Gas World, 153, 744 (1961).
- [3] Г. О. Нусинов, Обработка горючих газов. Госхимиздат, 1942.
- [4] А. А. Литвак, Г. И. Финман, Очистка сточных вод предприятий вискозного волокна, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, No. 2, (1961).

- [5] Л. А. Степиковская, И. В. Власенко, Б. Ю. Мительман, Хим. волокна, No. 1, 33 (1962).
- [6] С. М. Голянд, В. Я. Барочина, Я. И. Френкель, Б. Г. Забродин, Хим. волокна, No. 2, 49 (1960).
- [7] А. М. Блаженова, А. А. Ильинская, Ф. М. Рапопорт. Анализ газов в химической промышленности, Госхимиздат, 1954.
- [8] С. Б. Захарьина, Хим. волокна, No. 6, 1960 г.
- [9] Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбников, Химический анализ производственных сточных вод, Госхимиздат. 1958.

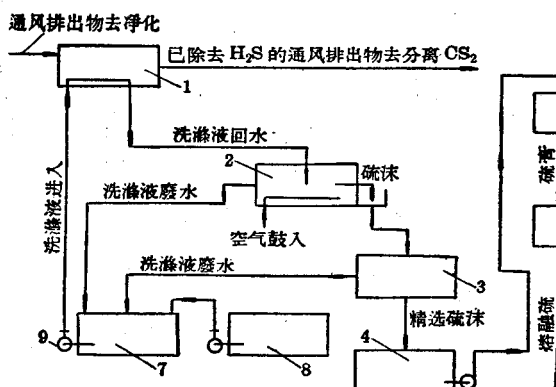


图1 清除通风排出物中硫化氢的流程图

1—洗涤器；2—充气器；3—浮选器；4—硫沫收集器；5—真空或离心过滤器；6—高压釜；7—洗涤液循环槽；8—新鲜的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬浮体；9—泵

中的氢氧化铁反应而生成硫化铁[式(2)]。硫化氢化合物合成硫化物以及生成硫化铁的过程，是在水平式或垂直式的洗涤器内发生，当必须净化的通风排出物经过这里时，受到洗液的强烈喷淋。

硫化铁氧化成为硫以及再生成为氢氧化铁反应[式(3)]，亦已同时在洗涤器内发生，而且在向连续流动洗液供入空气的装置中发生得格外强烈。浮起的硫沫用特殊的刀从液体表面上除去，洗液则被送回循环槽内继续使用[添加一些催化剂 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和焙烧过的苏打]。下一过程是在浮选器内将硫沫加工精选。精选的硫沫在真空过滤器或离心机内把大部分的水分分离掉，得到硫膏，进入将硫熔融的高压釜中。

釜中。

由于生成了降低循环液吸附能力的硫代硫酸钠[式(5)]，所以必须取出部分的循环液。应该指出，保证洗液的恒定组成 $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 以及维持 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 之间的比，对于成功地吸收硫化氢并回收硫磺和吸收溶液是非常重要的。保证正常地制备催化剂[从 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$]也很重要。

虽然应用在生产上的完全除净 CS_2 的方法还没有找到，但目前已可以保证很高的净化程度(约为进入净化设备气体中 CS_2 量的95%)。

从以下的情况就可以看出采用这种净化方法的意义：一个生产能力为100吨/昼夜的短纤维的粘胶纤维厂，每昼夜回收的硫化氢达到3吨以上。

2. 二硫化碳的清除和回收

正如硫化氢的情况一样，二硫化碳的回收，根据设备的类型可以采用不同系统，但在活性炭吸附二硫化碳的方法中，较重要的区别在于用固定层还是用沸腾层吸附。

在固定层中吸附(图2) 在清除硫化氢后只含约0.02克/米³残量的排出气体通过活性炭层，这时二硫化碳被吸附。吸附剂在经过一定时间以后，引进蒸汽驱走二硫化碳，此后将炭速地进行干燥及冷却，再把吸附剂重新装载使用(接受排出气体)。解吸时驱出的二硫化碳经过冷却后进入贮存库。

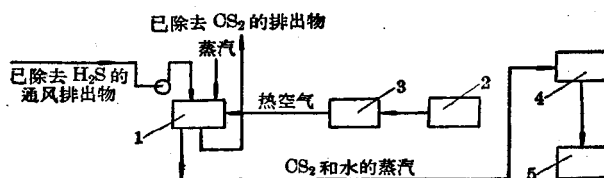


图2 在固定层中清除通风排出物中二硫化碳的流程图

1—吸附器；2—鼓风机；3—加热器；4—冷凝器；5—二硫化碳收集器

由于在炭中积有硫磺和硫酸(这是残存硫化氢被氧化的结果)，炭的吸附能力降低了，净化的效率随着时间而逐渐有所降低。但如能及时地用软水洗滌炭，例如每日一次，则在周末二硫化碳的放空量可达0.1克/米³(新鲜炭的放空量约为0.02克/米³)。因此根据这数据的平均放空量可以定为0.06克/米³。 CS_2 的净化效率约为进入净化设备量的95%。这种气体净化设备的效率也可以从下面的情况得知大概，即某一工厂正在运转的设备，在相当短的时间内，回收了1100吨以上的二硫化碳。如果没有净化

设备，这样大量的 CS_2 就被抛到大气之中。特别应该指出，上述的气体净化设备的操作过程是高度自动化的。

应该注意到所列举的“放空量”是和排出气体通过活性炭的速度有关，这速度为0.17米/秒，相当于设计速度的50%，所以这些数据不能认为是最终的。

在沸腾层中的吸附(图3) 在沸腾层中清除排出气体中的二硫化碳时是使气体连续地通过吸附器，在其中新鲜活性炭以恒定逆流方式一盘一盘地

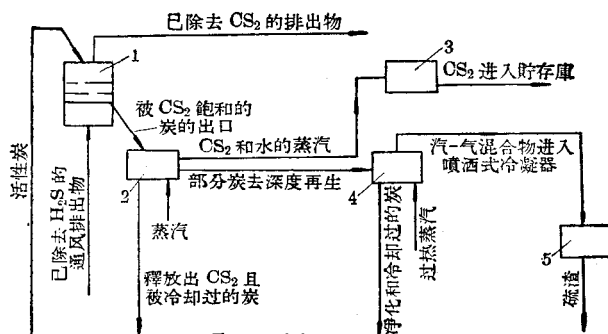


图3 在沸腾层中清除通风排出物中 CS_2 的流程图

1—吸收器；2—气提塔；3—冷凝器；4—再生器；5—喷射式冷凝器

撤进。当被净化的气体在特定的速度下通过时，炭处在悬浮的状态。因此，当炭的新鲜程度恒定，则二硫化碳的吸附过程较在固定层中吸附时为强烈，所需吸附设备也较在固定层中吸附时大为减少。

含有 0.1 克/米^3 残余二硫化碳的排出气体进入大气，而吸附着二硫化碳的炭则自动地进行解吸、冷却，然后用连续式运输工具再送到吸附器中。由于在炭中含有硫磺和硫酸残迹，所以有一部分的炭在运转过程中被送去作深度的再生，再生以后再投入生产。

上述的全部过程是连续式的并且是同步的。它的优点在于当排出气体量很大，以及设备全部垂直地被分配在特殊结构架上时，所需要的安装面积比在固定层中净化为少。

在沸腾层中吸附的缺点是，活性炭在大气中的损失。由于全部设备是紧密地联系着并且是连续作业线，所以也要注意到这方法的损耗甚大。当在运转的工厂已完全掌握了固定层和沸腾层方法之后，就可以对这两种净化方法的技术经济合理性作出最终的判断。

上述设备的净化效率（约为 CS_2 总量的95%）是属于短纤维的生产情况，在生产其他纤维时，进入设备中的排出气体中的二硫化碳浓度比较低，但净化后的浓度实际上是相同的（ 0.1 克/米^3 ），所以净化程度就比较低了，例如对粘胶帘子线的净化率只有85%。

关于二硫化碳的回用程度（考虑了在化学车间中使用的二硫化碳量，粘胶在成型前以及在成型中所析出的二硫化碳和硫化氢的量），根据在各种不同的粘胶纤维生产上的大概情况，平均为化学车间二硫化碳用量的50~55%，其中7.5%成硫磺形式（和 CS_2 相当），这样就相当于成型时二硫化碳的回收率为70~80%，硫化氢回收率为50%（硫化氢成硫磺

形式，而和 CS_2 相当）。

从化学车间到气体净化设备途中气体的损失既是不可避免的，同时也和生产技术水平有关。二硫化碳随着滤布上粘胶带进下水道去的，以及在纤维洗涤、设备洗涤和喷射地板时洗涤中的损失，都是不可避免的。这些损失约为6~12%。

在吹洗黄酸化鼓时的损失，无论从卫生的还是从经济的观点来看，显然是有害的。这样的损失完全能消除掉。在吹洗的汽-气混合物中，二硫化碳的浓度达到 10 克/米^3 ，硫化氢达到 0.2 克/米^3 ，因此任何一种的气体都可以完全回收。按国家卫生检查局的要求，完成了对一个工厂的从黄酸化鼓和从“BA”机中吹出气体的处理设计。根据计算，二硫化碳的回收率可以达到化学车间使用量的1~2%。

无疑地，类似的技术解决办法是适当的，所有的粘胶纤维厂应当采用。

纤维成型时发生的大量的气体损失，影响着进入净化设备的气体最大量。纺丝机的罩盖密封不完全，喷丝头的堵塞率高（为了修理，常被迫打开密封），有相当多的气体渗入车间。这样不仅降低了气体的收集程度，而且使纺丝车间的卫生条件变坏。

密封结构越完全，喷丝头堵塞率越低，则气体的回收程度就越高，纺丝车间的卫生条件就越好。

在粘胶丝的生产中有必要转变成连续式的成型和后处理。用离心罐法纺丝，即使在离心罐完全密封的情况下，但当落丝饼时，所有的密封就不可避免地要打开，这样就会引起大量的气体从工作地点渗入车间。减少气体漏入车间和提高气体的回收程度的最有效方法是减少喷丝头的堵塞率。

必须提到，这一问题对目前在运转的用连续式纺丝机制造粘胶帘子线的工厂，非常有意义。这些机器的生产能力很高，帘子线车间的总生产能力很大（今后粘胶帘子线工厂的生产能力将更大），迫使

改造現行的机器，以使通风系統能够回收放出的气体，首先是二硫化碳。新厂的設備结构必須符合这些条件。

化学工业发展的总計劃，应该保証极大地改进原材料的质量。这是化学纖維生产上总的技术水平上升的主要因素，和自动化工艺过程連系在一起时，可以保証降低噴絲头的堵塞率。采用上述措施可以使車間和周圍的卫生条件得到改善，使进入气体淨化設備的气体量增加。

通风排出气体在淨化后进入大气中，从殘存气体的稀釋程度可以知道，生产能力为 120 吨/昼夜的纖維厂，即使烟囱高度为 120 米，殘余气体只有在距离 3 公里时才能稀釋到符合标准。这数据是根据 Әрисман 研究所在 1961 年 6 月推荐的方法和公式計算的。現在国家卫生檢查局建議将卫生标准提高 2 倍，这样具有上述生产能力的工厂，淨化后的废气只有在距噴出地点 7 公里时才达到稀釋程度的要求。对于生产能力为 250 吨/昼夜的粘胶短纖維厂，这一距离要提高到 10 公里。

应该指出，所采用的計算有毒气体在空气中扩散和稀釋的方法是要有充足条件的。进一步明确这些条件的工作正在进行。这是一个复杂的問題，只有經過认真的科学研究工作，用实验确証了現行工厂的空气区中气体的濃度，才可能得出滿意的結果。这样的工作必不可少，因为扩大卫生安全距离到 7~10 公里将在粘胶纖維生产上引起很大的困难。

問題在于，在强大的动力站和联合生产作业的周围建造大型工业联合組織的現代化条件下，这样的安全距离可能把粘胶纖維厂从蒸汽集中供应的联合組織中排除出去，因为将蒸汽輸送到 4~5 公里以上的距离是十分不經濟的。粘胶生产的热量消耗高是众所周知的，这种情况将影响到粘胶纖維的經濟意义的进一步的发展。

随着精確計算大气中毒气稀釋程度的同时，还必须进一步研究消除在通往淨化設備途中各种气体損失的方法。

二、廢水的淨化

粘胶纖維厂排入水池(河流)的污水的淨化，是相当困难的。毒害最大的要算二硫化碳和硫酸鋅。根据卫生術語，二硫化碳是烈毒物质，在水池中濃度不得大于 1 克/米³。鋅和它的盐类能杀死河流中的动物，特别是杀死供作魚类(主要是幼魚)飼料的幼

浮游生物。因此，根据卫生标准鋅的濃度也不应超过 1 克/米³，而漁业檢查局的标准只有 0.01 克/米³。

和廢水中污物作斗争的技术方法是借助于形成一个不把毒物排入下水道的封閉化学循环。

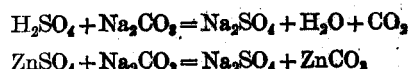
例如，在粘胶纖維生产上从压滤机来的廢粘胶就是这样，它是可以被收集的，随后把溶液凝固出来。这时候的二硫化碳和硫化氢逸入空气中。生产能力为 120 吨/昼夜的大型人造纖維厂放出的二硫化碳和硫化氢約为 200~300 公斤；此外还得到固体廢物。水池虽免受沾污，但为了要分离固体廢物，必須采用輔助的手工操作。

塑化浴和凝固浴中的廢物(二硫化碳、硫化氢和硫酸鋅)严重地沾污了水池。考虑到水池中所容許的鋅濃度指标极低(实际上几乎为零)，这种物质成为非常有害。在生产中把这些流动的鋅溶液构成循环，引入强大的蒸发联合系統和結晶装置，使硫酸鋅、硫酸鈉和硫酸回收而投入再生产，可以减少鋅的毒害。

1961 年以前設計的淨化装置是采用石灰中和廢酸的方法。在 pH=7~8 时，鋅的沉淀率不超过 50%。这是一个很大的缺点，此外，采用石灰不可能回收鋅而使之再生产。目前的設計中采用了一种从排入水池的廢水中除去鋅的新流程。淨化的主要过程如下：

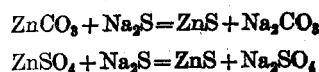
(1) 濃的酸性廢水的分离；

(2) 在中和器中用焙燒的苏打中和到 pH=9.5~10:



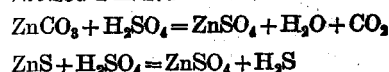
(3) 把悬浮的殘渣分离；

(4) 用硫化鈉处理：



(5) 在石英过滤器上过滤；

(6) 用硫酸处理过滤后的沉淀：



(7) 脫气。

采用上述过程，每公斤粘胶纖維(例如帘子綫)可以回收硫酸鋅約 0.1 公斤，回收硫酸約 0.07 公斤。排入水池中廢水的剩余鋅濃度为 0.3~0.5 毫克/升。为了使水池中鋅的濃度低于 0.01 毫克/升，必須把廢水稀釋到 30~50 倍。

进入排水池前廢水中殘留的二硫化碳为 2~4

毫克/升。根据标准(卫生检查局和渔业检查局标准都是一样的)浓度为1毫克/升,达到锌浓度标准的废水稀释度,已经超过了二硫化碳所需要稀释的许多倍,因此虽然二硫化碳是剧毒物质但排入水池不会造成困难。

进入废水中的硫化氢相当容易分解,并且要挥发。从运转工厂的废水研究知道,酸性水和池中沉积物接触发生中和以后,没有在其中发现硫化氢。硫化氢未到达水池。

在水池中將废水稀释的过程非常复杂。通常是把废水直接从岸上排入河水里,所有生产厂都这样做,在排入地段(根据渔业检查局的标准,距离为500米)的废水稀释度可达2.5~2.7倍。从计算表明,例如大型粘胶短纤维厂的废水,只有离排出点10~12公里处,才在河内作进一步的稀释。

当时,卫生检查局根据两岸居民人口密度和其他条件,利用河流的延展解决了远距离稀释工业废水问题。然而,1957年渔业检查局在确定上述锌含量标准后,绝对禁止这样利用河流,并要求排入的有毒物质含量,在所述的500米的区域符合所规定的标准。对于产卵的河流区域要求更加严格,这是因为浮游生物消灭能使沿河游动的鱼,特别是幼鱼致死。

采用所谓“深处排污”法(即借助于专门设备排入河流的深处几乎到了河底),可以稀释到8倍之多(根据Фуфеля公式)。但是从上述可以看出,这系数对稀释锌还远远不足。

水力设计研究院(ИГИДРО)根据国家人造纤维企业设计院(ГИПРОИВ)的任务进行了专门的研究工作,找到了使在很短的河流区域内强烈地稀释废水到合乎卫生标准的水利工程法。看来,如果深处排污可以冲击河流中局部地阻抑的“挡板”(“堤堰”),则稀释倍数决定于河水流速和流量,在不超过要求距离内可以达到50倍。

特别设计的试验装置证明了计算的正确性,此后上述的稀释方法就将在大型粘胶纤维厂设计中采用。实现这方法的必要条件是河流在一定的区域内具有足够的流量,保证能供给稀释废水到50倍所需要的水量。这样,大型粘胶纤维厂排出含锌废水量平均为0.5~1.0米³/秒。考虑到实际的计算应该不大于手册中规定流量的30%,在这种情况下,河流最小流量应该不小于100~200米³/秒。

如果由于某种原因,粘胶纤维厂建在河边,而河流在一短时期内的最小流量小于规定的流量,那末应该建设相应的水利工程设备,使能调节这段时间

内河流的流量。

粘胶纤维厂工业废水如果不是排入河里,例如是排入大湖内,则选择合理的稀释方法就更加复杂。

乌克兰科学院普通化学和无机化学研究所(ИОНХ АН УССР)实验室研究出用离子交换剂回收锌的方法。这方法注意到锌离子的全部回收,但由于水中含有大量其他阳离子,并且再生锌以高度稀释了的硫酸锌溶液形式返回生产,所以很繁复。因此离子交换法只在粘胶人造丝厂的设计中暂时采用。

根据上述得出结论,净化粘胶纤维厂废水必需的水利工程设备很复杂,并且建厂必须临近大河,以致废水净化问题仍悬而未决。为了寻求更有效回收锌的物理化学方法,以便在探讨充分保护水池的同时降低净化设备的费用,还需要继续做工作。后一任务是属于从粘胶纤维厂废水中清除变性剂和柔化剂废物的问题。

卡普纶纤维生产的危害性是有己内酰胺单体和其尼尔蒸气进入空气中,以及废水中有残留的己内酰胺单体。卫生标准所容许的车间内己内酰胺单体和其尼尔蒸气浓度为0.01毫克/升。对室外空气中的标准暂时还没有。其尼尔仅在密封的设备中应用,但车间空气内的浓度仍会超过标准,这是因为附属装置不密封所致。消除其尼尔的危害性有两个途径:

- (1) 采用提高密封性的伸缩管(未加密封料);
- (2) 采用电加热设备。

散发到工厂周围空气中的己内酰胺蒸气量不多。排入水池中含己内酰胺单体的水量取决于所要求的氧量。为了完全除去己内酰胺单体,把废水和粪便水混合在一起进行生物净化。在进行生物净化时,如果后者的量不足,还需要加入特制的生物物质。在这种情况下,己内酰胺单体可以完全分解。

为了净化尼特纶和拉夫桑纤维生产中的废水,根据初步资料同样可以采用生物化学的方法。

预料未来工厂的生产能力还要大大地扩大。为了使生产无害化达到极大的效果,要求在每一设计中特别仔细和完备地划出保护自然和造成合乎卫生的生产条件的部分(从选择厂地到每一工厂的综合设计),以便和自然条件及建筑用地的情况相适应。

与此同时,工业上面临消除现有工厂毒害的任务也不小。

原载《Химические волокна》1964年第1期

66~71页

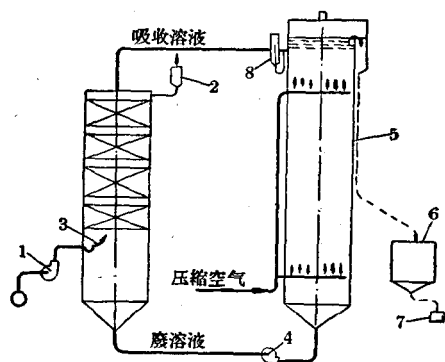
(杨明远 李良训译)

粘胶纤维生产上净化空气中硫化氢的装置

А. Н. Свитский, В. С. Чередов, А. С. Денисов

使粘胶纤维生产上的气体排出物净化,是最重要的问题之一。最近两年来,加里宁联合工厂在采用气体净化装置方面进行了大量工作。

在生产粘胶短纤维的工厂安装了一个试验性生产装置,它的用途是从酸站流通空气中除去硫化氢。这装置净化气体的原理是用铁-苏打溶液吸收硫化氢,随后析出元素硫。试验性生产装置的操作原理如下图所示。



试验装置的原理图

1—高压鼓风机; 2—旋风式集液器; 3—洗涤器; 4—离心泵; 5—再生器; 6—泡沫槽; 7—离心机; 8—液面调节器

含 $0.6 \sim 0.7$ 克/米³ 硫化氢的流通空气,用高压鼓风机 1 从酸站排出而进入装置。从气体中吸收硫化氢的工作,是在直径为 3 米而高度为 25 米的洗涤器 3 内进行的。洗涤器内装有木质弦形填料。吸收

工作溶液是氢氧化铁稀苏打溶液悬浮液,它进入洗涤器的上部,沿着木质填料向下流去。和液流方向相反,从下部引进含有硫化氢的空气。由于硫化氢和铁-苏打溶液之间的化学作用,生成了硫化铁。

净化后的气体经旋风式集液器 2 进入大气中,而废液则借离心泵 4 从洗涤器的下部送入再生器 5。再生器是一个高度为 35 米而直径为 2.5 米的圆柱形塔。废溶液依靠吹入压缩空气而再生。空气中的氧和硫化铁发生作用时析出元素硫,并且再生成氢氧化铁。应该指出,这一过程在很大程度上是直接

在洗涤器内发生的。

在空气作用下将溶液再生时,析出的元素硫发生漂浮而进入泡沫槽 6,再到离心机 7。硫磺在这里和溶液分开,以硫膏的形式供进一步加工。

试验装置中,也包括直径为 2 米而高度为 25 米的空心洗涤器(具有 5 个喷雾层),利用喷雾方法使溶液和空气形成极大接触表面。

目前,试验性生产装置已经明确了处理过程的最适宜的参数,并肯定了消耗定额。

装置的初步试验已得到了良好的结果。例如,当送入处理装置的流通气体量为 20000 米³/小时,硫化氢的净化程度为 95~98%。

工作溶液中的铁离子含量为 0.9~1.0 克/升,苏打的消耗量相当于 100 公斤/昼夜。

原载《Химические волокна》1963 年第 2 期
54~55 页

(顾镜清节译)

粘胶纤维生产上废气的净化

W. Vollmer

空气的纯洁十分重要。不论何处，空气中常含有成吨灰尘、刺激性物质和有毒物质，使人们不堪应用。以致法定仅容许含有最少量的有害物质。

然而在本门业务范围内有许多机会把需要和利用结合起来。可以使在废气净化中分离出的个别物质，重新应用。例子之一是粘胶短纤维工厂，过去每天排出成吨有价值的二硫化碳〔约50分尼（即百分之一马克）/公斤〕，现在则进行回收。在简单的回收过程中仍有少部分逸出。如欲回收较多，必需同时分离废气中所含的硫化氢，因为适合于二硫化碳的吸收剂（活性炭），对于硫化氢也能大量地吸收，虽然硫化氢不是常能很好地回收。

整个废气净化问题，并不是完全能简单地解决的。在过去中等大小的粘胶短纤维工厂内每小时产生100万米³或更多的废气，现在已经降低到10~20万米³/小时。单是这样就解除了笼罩在工作机器上的硫化物，防止了污秽空气的吸入。许多工厂进行了很多改进工作，得到良好结果。

随着粘胶纤维质量的不断改进，纺丝过程中有均匀而无间断的废气从车间排出。按过去的规定，纺丝通道必需开放，对纺丝部分必需用机器吸入大量的新鲜空气。也可以简化这种情况，即将纺丝通道分段开放，常开放纺丝的后面一段。倘使厂中的纤维碎屑也必需去除，也常是分段开放，不妨碍其余机器进行吸气通风。现在已可能在这种相似的情况下，只用过去通风费用的一部分，使工厂车间内硫化氢和二硫化碳浓度保持在容许的MAK值*之下。另一个减少废气量的方法是使纺丝浴排气，其中二硫化碳首先转化成为硫化氢。在一专门的通风过程中已可能把纺丝浴上 $\frac{3}{4}$ H₂S浓缩，并用少量空气进行排除。

一、二硫化碳的回收

已经知道有一种良好而经济的排气利用法，可以把二硫化碳含量从1克/米³提高到5克/米³或更高，在这种浓度下可以很经济地从废气中分离和回

收二硫化碳。已证明用活性炭的过程是十分合适的，尤其是Supersorben法，现在在粘胶短纤维厂广泛应用。它是用活性炭Supersorben工作的，这是一种几乎由纯炭做成的具有极度松弛内表面的疏松的分子栅格构造，内表面积为1000米²/克。活性炭放在耐压的过滤器中，废气从中通过，活性炭将二硫化碳吸附在内表面层上，把它从废气中分出，直到所有的毛细管充满为止。用蒸汽把二硫化碳驱出，进行液化回收。在连续工作的工厂中需用几个过滤器轮流工作，每一过滤器的转向都是自动进行。装有安全设备，用保护气作间隔冲洗以防止饱和二硫化碳的蒸汽和空气相接触。

这种设备已在连续开工的企业中获得良好结果和工业应用，不仅分离得到的二硫化碳可以弥补开支，而且能在短时期内回收投资费用。废气中分离和回收的二硫化碳的纯度，比生产厂的还高，不经加工，可以立即重复应用。

二、硫化氢的分离

用于分离二硫化碳的理想吸附剂（活性炭）不仅有良好的吸附性，并且它的极为巨大的表面积也可作为一种催化剂。故利用这一性能吸附二硫化碳时，对硫化氢也是不利的。活性炭能使部分硫化氢分解成元素硫，堵住活性炭的内毛细管，使其逐渐失去效用。为了避免这一情况，必须从废气中把硫化氢预先在活性炭上分离二硫化碳之前分离出去，或者把活性炭上形成的元素硫随时用萃取法去除。一般优先采用两种方法（已大规模地应用于粘胶纤维工业中）：其一是预先分出硫化氢的方法；其二是气体工业中著名的应用氢氧化铁固体的干燥净化过程。在开始时确也能获得良好结果。它的明显缺点是工作时间一长，吸附平衡就很难建立。此外吸附剂换装时需要很大的人工操作，故以后很少再建立这种设备。化学洗涤法，例如用碱液、废碱液或化学溶剂等悬浮液处理，在投资和工厂开支上均较省。

* 最大工作场所浓度。

硫化氢含量到約 0.5 克/米³ 时, 可用碱洗法。若含量大, 碱液費用就过高。現在也有更便宜的方法, 如 Ferrisulf 法、Giammarco-Vetrocoke 法和 Stretford 法等。在化学洗滌法中, 空气在洗滌器中被洗液冲洗, 和硫化氢发生化合反应, 二硫化碳不起反应, 留在空气中。一般均倾向于分解成尽可能多的元素硫, 不希望产生溶解的液体副产品, 尽量使淨化問題局限于空气和水相中进行和回收。前述的洗滌法在这方面均获得相当的成功。

大多数活性炭設備到目前为止均是与碱洗或廢碱液洗滌串联使用。Ferrisulf 裝置已操作了 6 年, 結果甚佳。另有两个同样設備在国外建設。Giammarco-Vetrocoke 洗滌法在日本一粘胶短纖維工厂生产已有 1 年。Stretford 法是新的方法, 据說也較为經濟。但目前它还未在大的粘胶纖維工厂中应用, 因此也不能和其他洗滌法相比較。就所有的洗滌法來說都是一种輔助企业, 分出的元素硫的价值远不能补偿企业开支。然而与分离和回收二硫化碳联合起来, 再装 Supersorben 設備, 总的企业开支連預洗費用一起, 可以使保持在可以負担的范围內。回收的二硫化碳的价值可以使全部設備費用, 包括洗滌在內, 在数年內得到偿还。

三、廢气的完全淨化

H₂S 的分离是相当繁瑣, 单用化学洗滌法不能成功, 唯有与分离和回收高价值的 CS₂ 联合在一起时, 經濟上才合算, 故近年来努力想用完全另一种方式来解决这个問題。在活性炭催化剂性质的基础上, 近年来从各种不同的有机合成方法中已制造出某些

活性炭类型。这一研究的系統发展, 已能制出高效率的 Desorex 炭, 用在精密淨化合成气、碳酸气或其他气体上, 能得到很高的純度。例如可以从煤气中分离碳酸气作飲料之用。在这种情况下, 用这种 Desorex 炭时, 吸附和催化反应同时进行, 也可能用活性炭使 H₂S 和 CS₂ 的分离同时进行。这种联合的 Desorex-Supersorben 过程是專門生产 CS₂ 和蒸餾 CS₂ 工厂最感兴趣的, 同时也为經常用到这种溶剂的粘胶纖維工厂所需要。在这种工厂中 CS₂ 回收仅是用一个或两个附加的吸收裝置, 一些附加設備和导管, 使 H₂S 和 CS₂ 分离, 即廢气的全淨化在一次工作流程中进行。在紡絲机和后处理設備的廢气中加入极微量的反应促进剂, 使直接流向活性炭吸附剂, 而在活性炭的最低层, 在促进剂的影响下, H₂S 在毛細管上分解成元素硫。在上层的活性炭中被吸附的 CS₂, 过去是用蒸汽以一般方式解吸, 然后用保护气冲洗, 排除吸附剂上的酸性物质。現在因活性炭低层有許多元素硫, 可能被吹下, 故用液体 CS₂ 在活性炭低层用泵打入进行溶解及萃取, 把含有溶解硫的 CS₂ 进行蒸餾, 分出和回收元素硫, 在充分萃取后, 用蒸汽对吸附剂去除 CS₂ 蒸气, 再进行正常的循环工作。

用 Desorex-Supersorben 法进行廢气全淨化工厂的开支是不高的, 且低于以前的用洗滌 H₂S 和再用活性炭設備分离 CS₂ 的联合法。假使現有的 CS₂ 生产制造厂中的蒸餾和貯存設備可以应用, 則設備投資上更为合算。

原載《Chemiefasern》第 12 卷(1962 年)第 3 期
168~171 頁

(周盛麟譯)