

问题进行了讨论, 说明了 Freundlich 吸附等温式采用环境指标 COD 表示时, 非吸附成分和吸附剂解析物对吸附特性值  $K$ 、 $n$  的影响, 及其变化规律。从而解释了以 COD 指标表示的吸附等温线的表现性; 以此判断的吸附剂用量和处理水平容易产生偏差的原因。

2. 本文对上述几种情况下的 Freundlich 式作了相应地修正。目的是使前人已经建立的吸附公式, 在废水处理中得到正确地应用。为了利用修正的 Freundlich 式, 本文还对传统的吸附实验方法作了相应的改变, 这样并

不增加实验手续, 同时得到解析物质的量。

3. 以上讨论, 将有助于吸附法处理复杂废水实验分析研究, 可供开发廉价资源的综合利用(如用褐煤、泥煤作为废水处理的吸附剂)参考。

### 参 考 文 献

- [1] 北川 浩, 化学装置(日), 12, 54(1977).
- [2] 安部 郁夫, 科学 & 工业, 51(3), 18(1977).
- [3] Russele L. Culp, Gordon L. Culp, 城市污水高级处理(俞浩鸣译), 中国建筑工业出版社, 241~243 页, 1975 年.

## 尿素法治理灯泡行业溶丝工艺中的氮氧化物

郑 华 张 志 杰

(北 京 灯 泡 厂)

灯泡或荧光灯的灯丝, 系由钨丝绕于钼丝上, 在氢气气氛下, 高温定型以后, 再用混合酸(硝酸和硫酸)将钼蕊丝溶去制成。

在溶丝过程中产生氮氧化物废气。

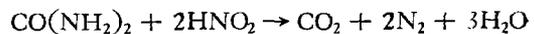
北京灯泡厂灯丝车间溶丝工序, 每天用酸约 50 公斤, 溶制灯丝七、八万条。生产操作时, 由于采用混合酸溶丝, 反应剧烈, 反应时间长, 氮氧化物排放量大, 高峰浓度达 10000 毫克/立方米以上。严重影响厂内外环境, 对周围的建筑物和其它设施危害很大。

我厂在小试和中试基础上, 自行设计、施工、改造了溶丝工序、改善了劳动条件, 并采用工艺改革和尾气净化相结合的方法治理了氮氧化物废气。经工艺改革和治理后的溶丝工序, 操作间内外及溶丝工艺尾气排放口, 基本上均可达到标准要求。用目测法看, 即使在溶丝反应高峰点, 排放烟囱口基本上看不到黄烟或其它烟雾。下面分工艺改革和尾气净化分别介绍。

### 一、改革溶丝工艺

在混合酸溶液中, 加入一种氧化剂或还原剂, 使硝酸在氧化金属后, 生成的氮氧化物和亚硝酸被氧化成硝酸或被还原生成无害气体。因而抑制了亚硝酸或氮氧化物的生成。加入的氧化剂或还原剂就叫抑制剂。氧化型的抑制剂如高锰酸盐、过氯酸盐等。还原型的抑制剂如各种无机盐的铵盐, 尿素及草酸等。

我们选用的抑制剂是尿素, 因为尿素可与硝酸在溶丝过程中产生的亚硝酸产生“放氮反应”,



同时尿素又可以把溶丝过程中生成的氮氧化物还原, 生成水、二氧化碳和氮气。

在溶丝生产操作时, 观察这一反应, 我们看到反应液面有沸腾现象, 溶丝温度迅速升高到 100°C 以上, 但是从液面上逸出的气体却不是棕色而是白色。在接近液面的地方,

也有一些棕黄色的气体逸出。但在很短的时间内,立即变成了白色,这些白色的烟气再向上升至烟筒排放口,就变成无色透明的气体了,达到了消除黄烟的目的。

1. 溶丝原工艺用的混酸溶液配方是:

硝酸 1.5 升, 硫酸 0.5 升, 水 1 升。

工艺程序是:

(1) 酸液配制: 先把硝酸与水混合, 然后缓慢加入硫酸。

(2) 溶丝: 把欲加工的带蕊线的灯丝放在磁钵或塑料盆内, 然后分多次加入混合酸溶液, 直至反应终止。

在开始反应的两分钟内, 是氮氧化物的浓度高峰点, 产生大量的黄烟。

2. 改革工艺后的溶丝混合酸溶液配方是:

硝酸 1.5 升, 硫酸 0.5 升, 水 4—6 升, 尿素 0.5—0.8 公斤。

工艺程序是:

(1) 酸液配制: 先把尿素溶于水, 然后依次加入硝酸和硫酸。

(2) 溶丝: 方法同原工艺, 但是为了进一步控制, 反应高峰点, 开始加入混合酸溶液时, 要注意多次少量分批加入, 这样就抑制了大部分氮氧化物放出。

实验证明, 尿素的加入量与抑制效率成正比, 但加入尿素过量会造成溶液中大量胶状悬浮物生成, 这些悬浮物及过量尿素粘附在灯丝上较难清洗。

相比之下, 新工艺的操作时间比老工艺的要加长些。但是, 它能消除黄烟的污染危害。同时, 由于这种溶液对钨的溶解度不大于千分之五, 故不影响灯丝的质量。

改革工艺, 使用抑制剂, 可以将绝大部分氮氧化物消除于工艺过程中, 大大减轻了尾气净化的压力。对操作工人的安全和在操作时间内空气洁净都有很大好处。此外, 使用尿素为抑制剂不但可以控制氮氧化物气体污染, 而且可以抑制亚硝酸的生成, 防止下水的

污染。这一点, 也是其它治理方法所不能达到的。

## 二、控制尾气排放, 用弱酸性尿素、溴化钾溶液净化工艺尾气:

经过改革工艺, 使用抑制剂以后, 溶丝工艺尾气中氮氧化物的浓度是大大降低了, 但在高峰点或由于溶丝操作时, 加酸量和加酸速度控制不好, 影响尾气中氮氧化物的浓度, 也会使尾气净化超过 100 毫克/米<sup>3</sup>以上。为了控制工艺尾气, 让尾气通过一套文氏管喷淋净化装置, 用含尿素 10%, 含溴化钾 6%、pH 值为 1—3 的水溶液, 进行洗涤。然后由风机引出, 送入烟道排放。经过这样处理以后, 工艺尾气基本可以按标准排放了。

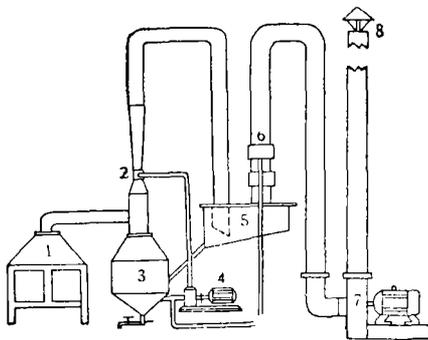


图 1 净化工艺流程示意图

1. 净化工艺流程(见图 1)

(1) 毒气橱: 聚丙烯塑料制成, 溶丝反应都在其中进行, 窗口气流速度 1 米/秒。

(2) 文氏管: 聚丙烯塑料和有机玻璃制成,  $\phi 500$  毫米缩至  $\phi 300$  毫米, 喉管流速 25 米/秒, 收缩管长 400 毫米, 收缩角为 18 度。喉颈长 400 毫米, 扩散管长 1500 毫米, 扩散角  $2^{\circ}$ — $3^{\circ}$ , 雾化喷嘴为不锈钢制压球型喷嘴, 喷雾量 4—6 吨/时。气液接触时间约为 0.5 秒。

(3) 贮液罐: 聚丙烯塑料制成,  $\phi 1.2$  米, 高 1 米, 上锥体高 0.5 米, 下锥体高 0.5 米。容量 1.5 吨, 内装水 1 吨, 尿素 100 公斤。

溴化钾 60 公斤,用硫酸  $pH = 1-3$ .

(4) 塑料耐酸泵: 用于循环喷洒洗涤液,进口  $\phi 38$  毫米,流量 12 吨/小时,扬程 20 米,配置电机 1.5 千瓦.

(5) 回水槽: 聚氯乙烯塑料制成,上有有机玻璃观察窗,槽呈长方型,长 1.4 米,宽 0.6 米,高 0.6 米,底面倾斜角 9 度.

(6) 湍流挡水环: 聚氯乙烯塑料制,用以气液分离. 旋流螺旋板等分 16 分,以仰角 60 度,两块旋流螺旋方向相反. 离心分水外套  $\phi 600$  毫米,高 400 毫米.

(7) 风机: 5 号中压风机,风压 290—310 毫米水柱,流量 10500—11830 立方米/小时. 机壳内外及叶轮用聚乙烯塑料涂层防腐.

### 2. 吸收净化液的选择

我们曾使用碱溶液作吸收净化液做过试验,但效果不好,吸收效率只有 30% 左右. 由于溶丝工艺尾气中的氮氧化物有 1/2 以上是一氧化氮,一氧化氮在水或碱中溶解度甚小,所以用碱吸收效果不好.

为了提高碱液的吸收率,我们通入氨气来处理氮氧化物. 发现这种方法耗氨量大,通氨后排放口排放的黄烟颜色变浅白色. 但烟雾增多,有臭味,而且亚硝酸铵 ( $NH_4NO_2$ ) 对人体健康有一定影响.

使用弱酸性尿素、溴化钾溶液为吸收液,吸收净化氮氧化物,气液两相间的化学反应在文氏管后的雾化环境中进行. 其净化过程是对氮氧化物的还原过程. 这一反应在  $pH = 1-3$  的弱酸条件下进行,调节溶液的  $pH$  值可用硫酸、盐酸、硝酸等.

### 3. 吸收反应温度

吸收液温度以 30—90°C 为宜. 国外多采用加热洗涤液来满足这一条件,我们考虑加热吸收液手段复杂,采用了文氏管喷雾的方法进行气液接触,让常温下的吸收液与热的工艺尾气接触,充分混合,以取得相近的吸收效果.

### 4. 关于吸收液中加入催化剂的问题

尾气净化的最后一个问题,就是尿素吸收液中加入催化剂. 尿素吸收液对氮氧化物的吸收率最高可达 40%,如果在溶液中加入一种氯化物或溴化物作催化剂,则可提高吸收效率. 根据西德专利 Offenlegungsschrift 2442828 介绍,把 1% 的溴化钾 (KBr) 加入尿素溶液中,可以把吸收效率从 40% 提高到 55—70%. 尿素吸收液的催化剂主要是用溴或氯的离子,其中溴离子能起到更好的效果. 我们采用的尿素加溴化钾溶液吸收氮氧化物,在 0.5 到 1 秒的气液接触时间内,吸收效率可达 80% 以上.

## 三、小 结

使用弱酸性尿素溴化钾溶液作尾气吸收液,吸收效率高,配制简便,长期使用不产生腐蚀和结块等现象. 使用过程中无毒液产生,废液不需排放,只要及时补充水和尿素即可. 净化后的气体只含氮气、二氧化碳和水,无任何烟尘排出,符合消烟除尘的要求.

使用文氏管做为洗涤净化装置,造价低,占地面积小,便于维修,气流阻力小,采用风机在净化系统后的排列形式,使整个系统呈负压状态,可以避免风机锈蚀和洗涤液跑、冒、滴、漏. 与氨碱法比较,在采气试样进行化学分析时,不存在亚硝酸铵的干扰. 几次检测结果列于表 1 中.

表 1 北京灯泡厂溶丝车间  
氮氧化物浓度检测情况

采样位置	检验结果 $NO_x$ 浓度 (毫克/立方米)
操作柜左测罩口	0.39
操作柜右测罩口	0.37
净化装置前	25.2
净化装置后	0.17

检测单位: 朝阳区卫生防疫站 1979 年 3 月 16 日

## 参 考 文 献

[1] 美国专利 3807005.

[2] 日本专利 K74119858.

[3] Ger. offem. 2442828.

[4] 日本专利 K74122474.

## 气相色谱法测定大气中总烃的取样和进样

张 荣 贤

(北京石化总公司监测站)

一、在非自动监测系统中,分析大气中总烃,需要选择可靠的采样器械将样品从采样点取回。我们曾同时用100毫升玻璃注射器和500毫升聚乙烯袋取样分析。在近百次分析中,用后者所取样品的分析结果均高于前者。为探明:1.两种取样方法所得分析数据何者更可靠;2.用聚乙烯袋取样时所用充样二连球是否会引起数据偏高,作了以下实验。

取 A 样(用100毫升玻璃注射器所取之样)、B 样(用二连球充入聚乙烯袋之样)、C 样(用玻璃注射器充入聚乙烯袋之样)、D 样(先将聚乙烯袋抽空后再充入样品)。

取样后即刻分析,放置半小时、2小时、8小时,而后分析,所得结果列于表1。

从表1可以看出,上述四种方法取的样即刻分析所得结果相近;对A样,8小时内分

表 1 不同采样方法的分析结果

取样点 放置时间	I				II				III				IV			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
	ppm															
即刻分析	0.9	1.0	1.1	1.0	0.7	0.8	0.9	0.8	0.4	0.5	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5	0.6
30 分钟	0.9	1.6	1.5	1.2	0.7	1.2	1.5	1.4	0.4	0.8	1.1	0.8	0.4	0.8	1.0	0.9
120 分钟	1.0	2.1	1.7	1.5	0.7	1.3	1.7	1.8	0.5	1.1	1.5	1.1	0.5	1.0	1.3	1.1
480 分钟	0.9	2.1	1.8	1.5	0.7	1.4	1.7	1.9	0.4	1.2	1.4	1.2	0.5	1.0	1.0	1.0

析结果不变。而对 B、C 样,半小时后分析所得数据已无规则增高。由此可以断定,用注射器取样 8 小时内进行分析,均能反映采样点总烃浓度。聚乙烯袋取样分析结果偏高不是用二连球充样引起的。为了进一步了解聚乙烯袋取样分析结果偏高是否由于袋所吸附的有机物缓缓放出所致,因而取 D 样。从表 1 中 D 的数据看,所得结果与 B、C 并无规律性差别。用新购入聚乙烯袋取样重复上述试验,所得结果见表 2。

由表 2 数据表明,用聚乙烯袋取样分析结果偏高,不是由于吸附物解吸所致,而可能是聚乙烯袋本身会放出有机气体。所以,聚

表 2 新聚乙烯袋取样分析结果

样品	结果 (ppm)		
	即刻分析	30 分钟分析	120 分钟分析
新聚乙烯袋 1	2.15	2.84	3.49
新聚乙烯袋 2	1.66	2.20	2.87

乙烯袋不适合总烃分析的取样器械。

二、总烃样品中含有  $C_7-C_8$  高沸点烃类化合物,当总烃分析用六通阀直接进样时,由于气路系统从定量管到色谱柱入口均处于冷态,高沸点化合物在此会产生吸附而使峰形变宽,此时以峰高定量就会影响结果。

下转 18 页