

活性炭吸附氮氧化物黄烟*

张树基 陈国才 吴厚贵 高今志

(北京电子管厂) (北京电镀总厂) (北京汽车制造厂) (朝阳区环办)

电镀前处理的金属清洗和半导体材料的浸蚀,大量排放 NO_x , 严重污染环境。我们采用国产 GH 型活性炭用于吸附 NO_x 。通过实验和工业试用, 设备投资少、净化效率高(达 95% 以上)、能源消耗低(运行中除排风机外, 不用其它能源)、二次污染少、冬季不怕冻、操作简便、维修方便。

一、活性炭吸附性能的研究

1. 试验装置和测试方法

试验装置流程见图 1。 NO_x 气源由铜屑和浓硝酸作用产生。碳柱直径 10 毫米, 碳粒粒度 20—40 目, 风速由进水速度控制。测试用盐酸 α -萘胺比色法。

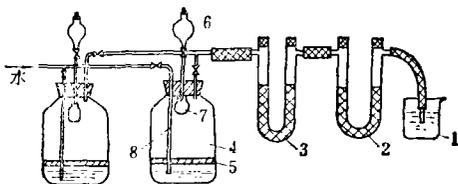


图 1 活性炭试验装置流程

1—10% NaOH 溶液; 2—第二级活性炭柱;
3—第一级活性炭柱; 4—大玻璃瓶; 5—油
罐层; 6—加硝酸用分液漏斗; 7—铜屑盛
器; 8—进水管。

2. 碳种选择

用国产煤质碳和果壳碳吸附 NO_x 的试验表明, 煤质碳的净化程度和吸附容量太小, 不能应用。果壳碳能完全满足净化要求。果壳碳的粒状碳比造粒碳贵两倍还多, 因此工

业应用以造粒碳为好。

3. 吸附容量和自动解吸

评价和比较活性炭, 可用平衡容量, 但设计吸附器, 平衡容量不能用作设计容量, 原因是: (1) 活性炭不可能完全再生; (2) 活性炭经过长期工作, 容量会明显下降; (3) 时间-出口浓度曲线上的转效点(过此点后出口浓度急剧上升), 代表最大脱除 NO_x 容量的界限, 在实际设计中应考虑安全系数; (4) 活性炭对 NO_x 有“自动解吸”的特性。

所谓自动解吸, 就是活性炭从较高浓度中吸附 NO_x 到一定数量以后, 被吸附的 NO_x 有一部分能重新释放出来。活性炭的这一特性会给间歇使用(如白天用, 晚上停)的固定床吸附器带来困难。因为吸附期吸附的 NO_x 在停用期重新部分释放, 会造成超标, 或倒回操作间引起污染。

在常温、常压、进气流速为 0.25—0.1 米/秒, 进气 NO_x 浓度为 13000—15000 毫克/立方米时, GH 活性炭的动态吸附容量为 31—35%。

把达到吸附平衡、50% 平衡、21% 平衡、3.5% 平衡的碳柱, 仿照生产情况, 用空气吹除后, 测量碳层上方一定高度处解吸放出的 NO_x 浓度(每 10 分钟测一次, 测一次吹一次), 可以看出活性炭吸附的 NO_x 越多, 自动

* 参加该项工作的还有吴廷华、刘娴顺、郝健、关惠芳、杜实君、张玉凤等同志。本工作得到刘溢青同志的关怀, 特致谢。

解吸释放的 NO_x 也越多。不管吸附程度如何,自动解吸的 NO_x 总是在一开始为最大,以后越来越少(图2)。所以设计吸附器时,只要选用的设计容量小于与某一人为规定的自动解吸最大浓度对应的平衡数值,就有可能使吸附器在停歇期,使其自动解吸的 NO_x 浓度低于某一人为规定值。北京灯泡二厂的吸附器,活性炭的设计容量选用6—7% (相当于20%平衡),投用后达到了预想要求(表1)。由于吸附性能,随碳种而异,设计容量应通过实验决定。

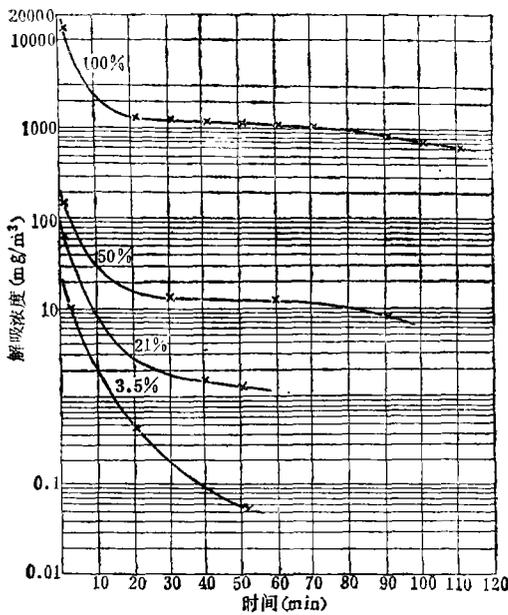


图2 活性炭自动解吸与 NO_x 含量的关系

表1 北灯吸附器自动解吸及出口浓度数据

时间	实测浓度(mg/m^3)	备注
吸附后停歇5分钟	13.5	进气 NO_x 浓度平均
停歇 2.5 小时后	0.42	$3000-5000\text{mg}/\text{m}^3$
吸附期(出口气流)	1—25	效率>99%

至于活性炭进气的一边,由于最先达到饱和,为了防止在停歇期放出的 NO_x 倒流进入操作间,在吸附器和操作间之间增加液封逆止伐是简单有效的措施。

4. 操作参数对净化程度的影响

(1) 流速: 通过吸附器的气体流速决定于出口的 NO_x 含量、活性炭的用量和允许压降。流速过大,不仅出口 NO_x 达不到预计要求,阻力加大,更重要的是料层要产生运动,使活性炭过快磨损,因此必需妥加选择。

GH型活性炭的净化程度与流速的关系见图3。流速增加,净化程度和吸附容量明显下降。只有流速控制在0.1米/秒左右,出口气体的净化程度才能保持稳定。这就是说,流速对净化程度有一平衡极限,流速超过极限,净化程度不能保持稳定。此极限流速随操作条件而变。选作设计依据时,最好实验决定。

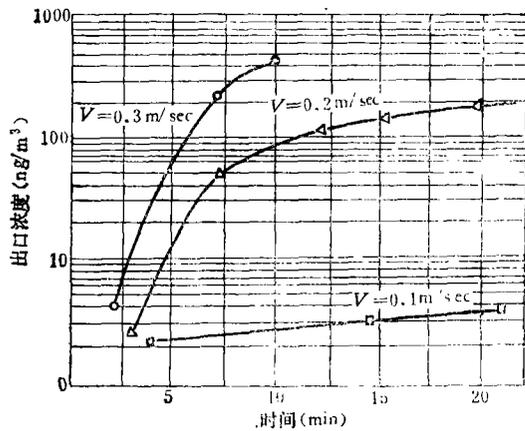


图3 流速与净化程度的关系

$t = 25^\circ\text{C}$, 进口浓度 $c = 14500\text{mg}/\text{m}^3$
 $\phi = 45\%$, 柱高 $140\text{m}/\text{m}$

(2) 温度: 由于温度对平衡的影响,温度升高,活性炭的吸附容量,净化程度理应下降。但在实测中,不仅 25°C 的和 45°C 的差别不大,甚至工业设备操作温度高达 65°C ,出口气体的 NO_x 浓度仍能保持在 $25\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。可见,在 65°C 以下,GH-70型活性炭对温度的影响不太敏感。尽管如此操作温度还是以低为好。

(3) 湿度: 气体湿度对活性炭的吸附容量和净化程度影响显著。湿度升高,吸附容量和净化程度明显下降(图4)。活性炭吸附器在南方不太好用,湿度高是主要原因。如

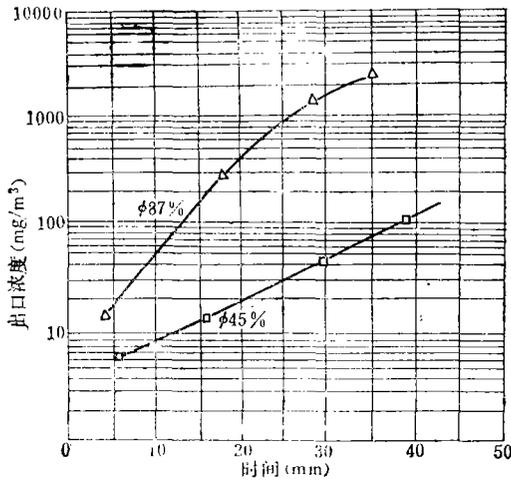


图 4 相对湿度对净化程度的影响
 $t = 26^{\circ}\text{C}$, $V = 0.15$ 米/秒
 $c = 13500\text{mg}/\text{m}^3$, 柱高 100mm

果利用 GH-70 型活性炭对湿度影响不太敏感这一特点, 在抽风柜内增设煤气火头或电

热器, 提高废气的温度, 湿度问题就不难解决. 因为 40°C 的饱和空气加热到 45°C , 相对湿度能降低 20% 以上.

(4) 碳层厚度: 在空速不变 (亦即接触时间相同) 的情况下, 线速随层高而加大. 流速高, 传质系数得到改善, 因此深床的净化效果要优于扁平床. 串联碳柱的数据 (表 2) 证实了这一点.

表 2 数据说明, 尽管第二级碳柱的吸附量只有第一级的十分之一, 但对于控制净化深度那是必不可少的. 流速越大, 越是如此. 碳层加厚, 阻力变大.

(5) 浓度: 在流速、碳层高度不变的情况下, 进气浓度小, 净化程度高, 因此酸洗、浸蚀时, 最好能分批作业, 采用小批量多批次操作.

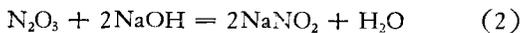
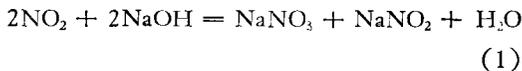
5. 再生技术

可按下述五个步骤进行

表 2 串联碳柱的数据对比

时间	进气浓度 (mg/m^3)	第一级碳柱出口浓度 (mg/m^3)	第二级碳柱出口浓度 (mg/m^3)	备注
4:10	22000	33.69	未测出	操作参数: $t = 30.5^{\circ}\text{C}$; $V = 0.2$ 米/秒; 第一、二级碳柱均高 140mm, 从 4:10—4:30 的二十分钟内, 第一级碳柱共吸 NO_x 0.048g, 一、二级共吸 NO_x 0.5332g.
4:15		415.6	50.51	
4:20		671.1	117.9	
4:25		820.3	131.06	
4:30		947.7	189.85	

(1) 中和: 把吸有 NO_x 的活性炭放入浓度为 10—15% 的 NaOH 溶液中浸泡两小时. 这时活性炭中的 NO_x 和 NaOH 发生下列反应:



(2) 水洗: 用水漂洗浸过 NaOH 的活性炭到 pH 值为 8—8.5.

(3) 敏化: 把水洗过的活性炭放入浓度为 10—15% 的硫酸中浸泡一小时.

(4) 二次水洗: 把浸过硫酸的活性炭水洗至 pH 值为 5.5—6.

(5) 蒸煮: 把活性炭放在蒸箱中通入压

力不小于 2 公斤/平方厘米的蒸汽, 蒸一小时. 冷却后即可重新使用.

活性炭的再生损耗率约为 8—10%.

二、活性炭吸附器的着火及其预防

活性炭吸附 NO_x 要放出巨大的吸附热. 设计使用不当, 会着火燃烧, 甚至爆炸. 为此提出:

(1) 活性炭装用前, 要进行 H_2SO_4 预处理 (方法与敏化相同). 尽管预处理后, 吸附性能稍有下降, 但增加碳层高度可以弥补. H_2SO_4 预处理能防止着火的原因, 可能是降低了活性炭的吸附热. 在相同操作情况下, 处理过的碳柱吸附层温升要比未处理的低 50—

80℃. 也可能是提高了活性炭的着火点, 或两者都有. 国外有磷酸能提高活性炭着火点的报道.

(2) 再生时, 敏化处理一定不能省. 因为一旦活性炭中的硝酸盐、亚硝酸盐未能洗净, 只缺硫磺就是“黑火药”了.

(3) 降低需净化气体的进口浓度. 用小批量多批次操作, 或掺入空气稀释.

(4) 在碳层内部加装冷却管, 或加大吸附器的截面.

总之, 只要设法使吸附热不在吸附器中积聚, 使其温度超过活性炭的着火点就能确保安全.

国产 GH 型活性炭用于固定床吸附 NO_x 可以使净化效率达 95% 以上. 对电镀、电子

工业等间歇性黄烟的治理, 较为合适.

设计 NO_x 吸附器, 可以应用设计吸附干燥装置的经验方法——利用设计容量, 工作周期和合适流速, 求出吸附剂的用量和吸附器的大小, 然后再复核阻力, 确定料层高度.

活性炭由于自动解吸, 即使设计容量取得很小, 吸附器在间歇使用的停歇期, 总还是有极少的 NO_x 放出, 但确有费用省、效率高、能耗低等优点.

参 考 文 献

- [1] Hassler, J. W., Purification with Activated Carbon, New York, 1974.
[2] Kohl, A. L. et al., Gas Purification, McGraw-Hill Inc. New York, 1974.

氟离子选择电极测定人发中的微量氟

袁 君 娉

(湖北医学院)

人发中微量元素的含量, 与环境污染的程度密切相关. 人发中氟的含量, 能显示出一段时间内人体积蓄氟的情况, 因此, 将人发作为“活体组织材料”应用到环境监测中, 具有重大意义. 关于人发中氟的测定, 前人做的工作很少. Krechiak^[1] 曾用 MgO-MgAc 灼烧人发 4 小时左右, 然后用扩散比色法进行测定. 此法操作较麻烦. Imahori 等^[2] 报道了人发中 38 种微量元素的含量范围, 唯缺氟的结果. 目前, 用离子选择电极测定微量氟的方法获得了广泛的应用. 但应用于人发试样的分析时, 存在试样的分解问题. 如采用 MgO-MgAc 灼烧法, 则将引入大量的镁盐. 实验证明, 当试样中 Mg^{2+} 含量太大时, 对氟的测定表现出明显的干扰. 我们经过研究, 发现用 $\text{KNO}_3\text{-NaOH}$ 为熔剂融熔人发试样, 分解速

度快, 氟的回收率高. 融熔物用水浸取后, 即可用氟离子选择电极进行测定. 方法准确快速, 已应用于环境监测及人体疾病研究中.

实 验 部 分

一、主要仪器及试剂

仪器:

PHS-2 型酸度计, 氟离子选择电极 (长沙半导体厂出品), 232 型饱和甘汞电极, 电磁搅拌器等.

试剂:

1. 固体 KNO_3 , 固体 NaOH . 均系 A. R 级.

2. 氟标准溶液 称取 2.211 克无水氟化钠溶解于蒸馏水中, 稀释至 1 升. 此溶液氟离子浓度为 1 毫克/毫升. 取此溶液稀释至