

粘胶化纤厂废气治理试验

许国栋 黄文沂

(福州大学化工系, 福州 350002)

摘要 采用 TF-TA 工艺治理粘胶化纤厂废气。先以 TF 脱硫液选择脱除 H_2S , 再以 TA 液体脱除 CS_2 。 H_2S 脱除和再生能一步完成, 脱除率 98% 以上, 其表达式: $\eta_{H_2S} = 99.5 + 4.71 \times 10^{-4}x - 3.68 \times 10^{-7}x^2$ 。 CS_2 脱除率在气液比 200-300 时达 80%-90%, 其表达式: $\eta_{CS_2} = 98.9 - 1.32 \times 10^{-3}x - 2.00 \times 10^{-4}x^2$ 。文中还讨论了粘胶化纤厂废气总体治理意见。

关键词 废气处理, H_2S , CS_2 , 粘胶化纤, 脱除率。

我国有 20 多个粘胶化纤厂, 每年耗用 CS_2 约 $3 \times 10^4 t$, 有 40%-60% CS_2 部分转化成 H_2S 和 CS_2 混合气排入大气^[1], 既严重污染环境, 又浪费资源。70 年代, 美国 Rhodia 公司以螯合铁法治理粘胶化纤厂废气中试成功, 日本三菱人造丝和富士纺织两工业公司分别建成 $6 \times 10^4 Nm^3/h$ 和 $9.7 \times 10^4 Nm^3/h$ 两套工业装置顺利运行^[2]。我国江西化纤厂近年引进瑞士技术装置, 需投资 153×10^5 元(另一方案 504×10^5 元), 后经改进尚需 5759×10^3 元。为开拓我国自己的技术, 节省投资, 笔者在治理气量小, H_2S 、 CS_2 浓度高的二硫化碳生产尾气工业化成功后^[3-4], 又进而研试气量大, H_2S 、 CS_2 浓度低的粘胶化纤厂废气治理。选用 TF 串联 TA 工艺, 经实验室和现场小试结果, TF 可一步完成脱除 H_2S 和脱硫液的再生, TA 脱除 CS_2 效果尚好, 可望有较大潜力节省治理费用。

1 材料与与方法

试验吸收装置如图 1 所示。来自废气管道 1 的粘胶纤维生产废气, 由 GC-1 型大气采样器 2 两个出口送出, 调节 6a、6b 使两出口流量相同, 将 2 股气流分别打入 2 个系统: 一个系统装有 3a-5b 7 个串联冲击式玻璃吸收瓶, 3a、3b 各装 TF 脱硫液 20 ml 脱除 H_2S , 4a、4b 和 4c 各装 TA 液体 20、20 和 10 ml 脱除 CS_2 , 5a 和 5b 各装氢氧化钾乙醇溶液 20 ml 测定残余 CS_2 , 净化气直接放空。另一个系统打入 3a'-7b 4 个串联

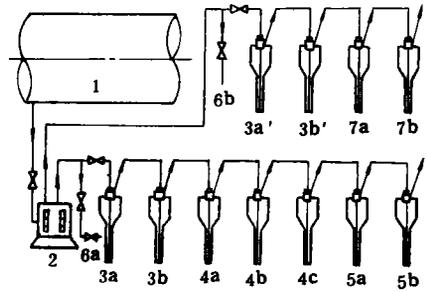


图 1 吸收试验装置

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 废气管道 | 2. 大气采样器 |
| 3. H_2S 吸收管(a-b, a'-b') | 4. CS_2 吸收管(a-c) |
| 5. CS_2 取样管(a-b) | 6. 取样、放空口(a-b) |
| 7. H_2S 取样管(a-b) | |

冲击式吸收瓶, 3a' 和 3b' 各装 20 ml 与前系统相同的 TF 脱硫液, 7a 和 7b 各装 20 ml 醋酸锌溶液测定残余 H_2S 。脱硫前 H_2S 和 CS_2 浓度定时分析取平均值。 H_2S 以亚甲基蓝分光光度测定, CS_2 以二乙胺分光光度测定。

TA 富液 CS_2 的解吸: 来自钢瓶的氮气, 经稳压管和流量计定量通入放于沸水浴中装有 TA 富液的冲击式玻璃管, 解吸气通入两级串联 CS_2 吸收管, 分光光度测定 CS_2 (图略)。

2 结果与讨论

2.1 CS_2 吸收试验

* 本校 TF 脱硫技术由国家环保局推荐, 国家科委评审, 已列入“国家级科技成果重点推广计划”项目

收稿日期: 1994-07-04

以色谱用的微量进样器定量吸取液体 CS₂，由表1初步看出，废气中 CS₂含量500 mg/ 注入定容空气中气化，通入 TA 液体吸收 CS₂，Nm³左右，采用气液比300，CS₂吸收率约达 测定 CS₂吸收率与气液比关系(表1)。 80%。

表1 CS₂吸收率与气液比关系

序 号		1	2	3	4	5
进气量(新鲜)	(L)	3	6	9	12	15
吸收液体量(不更换)	(ml)	40	40	40	40	40
气液比(累计)	(ml/ml)	75	150	225	300	375
吸收前 CS ₂ 浓度	(mg/Nm ³)	585.2	595.0	380.4	546.2	663.2
吸收后 CS ₂ 浓度	(mg/Nm ³)	25.4	39.0	78.0	107.3	175.6
CS ₂ 吸收率	(%)	95.7	93.4	79.5	80.4	73.5

2.2 CS₂解吸试验

将表1第5号吸收后富液(40 ml, 含 CS₂4.83

mg), 在室温下以0.3 L/min 氮气气提, CS₂解 吸结果列于表2。

表2 CS₂富液解吸率与解吸时间关系

解 吸 时 间	(min)	5	10	15	20	25	30
气提累计气液比	(ml/ml)	37.5	75.0	112	150	187	225
逸出气 CS ₂ 浓度	(mg/Nm ³)	2087	682.7	234.0	78.0	58.7	39.3
逸出 CS ₂ 量	(mg)	3.13	1.02	0.351	0.117	0.088	0.059
累计逸出 CS ₂ 量	(mg)	3.13	4.15	4.50	4.62	4.71	4.77
累计解吸率	(%)	64.8	86.0	93.3	95.7	97.6	98.8

表2表明, CS₂富液解吸速度初期很快, 气 提4 min 已解吸1/2, 8 min 解吸率已达80%, 15 min 已超过90%, 随后增加气提时间解吸率提 高很少。

此试验逸出气 CS₂浓度很低, 不便进一步回 收。为提高逸出气 CS₂浓度, 升高气提温度至 100℃, 减少气提气量, 以40 ml 含 CS₂12.6 mg 的 CS₂富液解吸, 结果如表3。

表3 加温减气解吸 CS₂富液效果

解吸时间 (min)	5	10	16	21.3	26.3	31.8	35.8
气提累计气液比 (ml/ml)	7.5	20.0	32.5	45.0	57.5	70.0	82.5
逸出气 CS ₂ 浓度 (g/Nm ³)	6.83	6.04	5.23	4.61	3.93	3.49	3.12
逸出气 CS ₂ 量 (mg)	2.05	2.78	1.96	1.5	0.75	0.73	0.53
累计逸出 CS ₂ 量 (mg)	2.05	4.83	6.79	8.29	9.04	9.77	10.30
累计解吸率 (%)	16.3	38.3	53.9	65.8	71.8	77.6	81.7

比较表2和表3, 提高解吸温度, 减少气提 气量, 虽然能有效增加逸出气 CS₂浓度(当然富 液中 CS₂含量较高也有关), 但由于气提气量减 少, 尽管解吸温度达100℃, 欲达到较高解吸率 需较长解吸时间。为了在较短时间内使解吸率 和逸出气 CS₂浓度都较高, 采取如下措施预期可 达到目的: ① 气提气循环返用以增加解吸气 量; ② 升高解吸温度以增大逸出 CS₂的平衡分 压; ③ 水蒸气蒸馏综合了上述两措施优点: 既

升高温度, 本身又是气提气, 而且与逸出 CS₂同 时冷凝时形成真空, 降低了气相 CS₂分压, 利于 CS₂进一步从液相中逸出。

2.3 粘胶化纤厂废气现场试验

按图1装置, 通以温度7—12℃, 流量0.5 L/ min 的现场排放废气连续吸收, 试验结果如表 4、图2。

试验所用40 ml 脱硫液未更换。由于 TF 脱 硫液活性好, 再生速度快, 废气主要成分是空

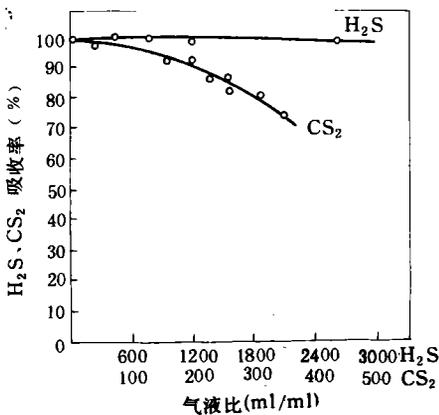


图2 H₂S、CS₂吸收率与气液比关系

气，在吸收 H₂S 后立即进行氧化还原反应完成再生，溶液中碱性物质重新产生，催化剂重新氧化恢复其活性，并析出单质硫。在这种吸收和再生几乎同步进行(一步法)情况下，只要溶液中悬浮硫磺浓度不致影响正常吸收操作，溶液中碱性物质和催化剂消耗不致使其浓度低于正常吸收操作要求时，溶液可以连续使用下去。第10号列出该溶液已连续运行3.5 h，累计气液比大到2625(体积比)时，脱硫率仍达到98.2%。后来将此溶液连续运行 10 h，累计气液比已达 7500，仍可见到 H₂S 被吸收的现象。

表4 TF串TA分别吸收 H₂S 和 CS₂现场试验

序号	吸收时间 (min)		气液比(累计) (ml/ml)		H ₂ S (mg/Nm ³)			CS ₂ (mg/Nm ³)		
	TF	TA	TF	TA	进	出	效率(%)	进	出	效率(%)
1	13	13	162	130	99.3	0.59	99.4	1014	12.7	98.7
2	20	20	250	200	174.9	1.62	99.1	959.9	34.5	96.4
3	26	26	325	260	228.4	0.95	99.6	866.4	124	85.7
4	31	31	387	310	117.1	微量	-100	389.4	82.3	80.3
5	35	4	438	40	178.0	微量	-100	401.6	10.1	97.5
6	58	27	719	265	430.5	微量	-100	814.7	146.8	82.0
7	63	32	781	315	210.7	微量	-100	597.8	122	79.6
8	67	4	831	40				413.3	10.3	97.5
9	96	29	1194	290	217.6	2.41	98.9			
10	3.5(h)		2625		208.2	3.54	98.3			
11		16		160				952.2	70.5	92.6
12		20		200				946.5	82.9	91.2
13		23		230				1059	145.8	86.2
14		26		260				709.3	133.2	81.2
15		31		310				803.3	164.5	79.5
16		35		350				774.4	203.1	73.8

TF 法属螯合铁类型，这与文献[2]介绍的螯合铁法可一步脱除粘胶化纤厂废气中 H₂S 的论述相一致。文献还论述，螯合铁法用于治理粘胶化纤厂废气，操作费用仅为国际上通用较先进的改良 ADA 法的50%。这一点有待实际应用来验证。

试验所用 TA 脱硫液更换3次，每次50 ml。将第7号和第4号 TA 富液于沸水浴各以0.3 L/min 氮气气提20 min，再分别重复吸收 CS₂(吸收前仍以 TF 脱硫液脱除 H₂S)，其结果列于第11-13号和11-16号。

气液比的大小表达了吸收液硫容量的高低，

对废气治理的技术经济指标关系重大，值得总结其定量关系。为此，将表4数据作出气液比与 H₂S、CS₂吸收率关系图(图2)，并回归成数学表达式：

$$\eta_{H_2S} = 99.5 + 4.71 \times 10^{-4}x - 3.68 \times 10^{-7}x^2$$

$$\eta_{CS_2} = 98.9 - 1.32 \times 10^{-3}x - 2.00 \times 10^{-4}x^2$$

式中， η_{H_2S} 、 η_{CS_2} 为 H₂S、CS₂吸收率(%)；x 为累计气液比(ml/ml)。

表达式示出 H₂S、CS₂脱除率与气液比均呈幂函数关系。

表4数据看不出吸收前 CS₂的浓度对 CS₂吸

收率的影响,可能由于生产现场真实废气 CS_2 浓度不断波动,且各测定浓度差不大的缘故。但从实验室第3号试验(表1)数据看,吸收前 CS_2 浓度低时, CS_2 吸收率相应较低。虽只是一点数据不能武断下此结论,但不能忽视。因在相同操作条件下,吸收前 CS_2 浓度低时,其吸收传质推动力较小,吸收率也应较低,这结果理应正确。为证实此推断,按表1第3号气液比225 ml/ml 作补充试验,提高吸收前 CS_2 浓度到452.8 mg/Nm³和581.2 mg/Nm³时,其吸收率也相应提高到81.5%和87.0%,果然如此。

从这点试验数据可得到一个重要启示:粘胶纤维各生产工序的废气 CS_2 、 H_2S 浓度各异,宜将废气分部组织排放,重点处理纺丝、头品、二品、切断和酸站等排放 CS_2 或 H_2S 浓度较高的工序,以提高废气中 CS_2 、 H_2S 浓度,更大量减少处理气量。某年产粘胶纤维5000 t 的化纤厂,废气集中于80 m 筒排放,实测排气量为 24×10^4 Nm³/h,排放 CS_2 89.0 kg/h, H_2S 46.8 kg/h。废气中 CS_2 和 H_2S 主要来自5个工序(表5),这些工序合计 CS_2 69.8 kg/h, H_2S 37.8 kg/h,分别占总排放量的78.4%和 80.8%;而

表5 粘胶化纤废气 CS_2 、 H_2S 浓度较高的工序和气量

工序	废气量 $\times 10^4(\text{Nm}^3/\text{h})$	CS_2 (mg/Nm ³)	H_2S (mg/Nm ³)	排放 CS_2 (kg/h)	排放 H_2S (kg/h)
纺丝	5.29	437.5	261.3	23.14	13.82
头品	0.69	1372	450.1	9.47	3.11
二品	1.59	1860	18.1	29.57	0.288
切断	1.01	385.3	14.8	3.89	0.149
酸站	1.35	275.4	1513	3.72	20.43

5个工序气量总和为 9.93×10^4 Nm³/h, 占总排气量的41.4%。由此可见,采取按含 CS_2 、 H_2S

稀浓分部组织排放,将表5各工序的废气分流出来单独处理,既可减小治理难度,又可保证达到国家规定的 GBJ₄-73 排放标准(80 m 排气筒允许排放 CS_2 51 kg/h, H_2S 13 kg/h)的前提下,大幅度降低治理投资费用和运行费用。

3 结论

(1) TF 脱除 H_2S 技术用于脱除粘胶化纤厂废气中 H_2S , 可以一步完成脱硫和再生,脱硫率达98%以上。脱硫率与气液比呈幂函数关系:

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = 99.5 + 4.71 \times 10^{-4}x - 3.68 \times 10^{-7}x^2$$

(2) TA 脱硫液用于脱除粘胶化纤厂废气中 CS_2 , 脱硫率与气液比呈幂函数关系:

$$\eta_{\text{CS}_2} = 98.9 - 1.32 \times 10^{-3}x - 2.00 \times 10^{-4}x^2$$

在气液比(体积)200—300时, η_{CS_2} 达80%—90%。吸收富液以升温、气提或水蒸气蒸馏等方式完成解吸,最佳解吸条件有待进一步确定。

(3) 治理粘胶化纤厂废气,先以 TF 脱硫液脱除 H_2S 再以 TA 脱硫液脱除 CS_2 工艺可行。建议以分部组织排放 CS_2 、 H_2S 浓度较高的废气进一步中试。预计采取将局部高浓度废气分流出来单独处理,可大幅度降低治理投资费用和运行费用,又可达到国家规定的毒气排放标准。

参考文献

- 1 沈善明. 含溶剂工业废气的回收. 上海环境科学. 1986, (8): 37
- 2 中国科技情报所重庆分所. 国外气体净化技术. 重庆: 科技文献出版社, 1981: 3
- 3 许国栋. TF-C 脱除高浓度 H_2S 、 CS_2 技术治理 CS_2 生产尾气. 人造纤维. 1994, (1): 38
- 4 许国栋. 二硫化碳生产废气综合治理技术. 福建环境. 1993, (1): 19

Analysis of the Current Structure of Beijing Municipal Water Use and a Study on the Response Strategy for Water Conservation. Wang Hongrui et al. (Institute of Environ. Sci., Beijing Normal Univ., Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 31–34

In Beijing, a particularly big metropolis which has been experiencing a bad shortage of water and where water resources have been seriously wasted due to an unreasonable structure of water uses in various industrial sectors, the current conditions of the municipal water use structure and its change in the industrial sectors were overall analyzed and discussed in terms of indicators, such as direct water use coefficient, complete water use coefficient, water multiplier, and water reuse rate, by taking the year 1991 as a base year. Some response strategies for water conservation to change this situation were studied and the corresponding recommendations were made. All of these provided a basis for coordinating the relationship between aquatic environment and economic development in this city, establishing a system of rational utilization of water resources, and promoting the implementation of a strategy for sustainable development.

Key words: direct water use coefficient, complete water use coefficient, water use multiplier, water reuse rate.

Chemical complexation-based Technique for the Treatment of phenolic Industrial Effluents.

Yang Yiyan et al. (Dept. of chemical Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 35–38

Following the idea of reversible chemical complexation, a study on thermodynamic equilibrium and cross-current flow extraction of various industrial phenolic effluents has been carried out. The new mixed solvents (QH) for this purpose have been developed. The results show that by using this treatment technique the raffinate of phenolic effluents can comply with the required disposal standard through only 2–3 stages of cross-current flow extraction. This treatment technique has been used successfully.

Key words: extraction by chemical complexation, phenols, industrial effluent, COD.

Study on the Treatment of Gaseous Sulfur-bearing Wastes from a Rayon Manufacturing Plant.

Xu Guodong and Huang Wenyi (Dept. of Chem. Eng., Fuzhou Univ., 350002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 39–42

A TF-TA process was developed for the treatment of gaseous sulfur compounds-containing wastes from a rayon production process. The gaseous wastes were first contacted with a TF desulfurizing liquor to remove H_2S and then passed through a TA liquid to further remove CS_2 from them. The removal of H_2S and the regeneration of TF desulfurizing liquor could be carried out in a step. H_2S was removed at a rate of over 98%, and CS_2 was removed at a rate of up to 80%–90% if there was a gas/liquid ratio of 200–300. The overall pollution abatement of waste gases emitted from a rayon manufacturing plant was also discussed.

Key words: treatment of waste gases, H_2S , CS_2 , rayon, removal.

Pilot Study on an Enclosed Circulation System for Treating the Wastewater from Phosphoric Acid Production Process.

Fang Weimao, Chen Wenmei et al. (Chengdu Univ. of Sci. and Technology, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 43–46

An enclosed circulation system comprising four operation units, i. e., spiral flow centrifuge separation, flocculation, gravity settling, and mixed thick sludge filtration, has been developed for the treatment of wastewater from a wet process of phosphoric acid production. The results from a pilot study on this system show that the spiral flow centrifuge separation in stage 1 had an efficiency of over 80%. The overflow containing fine solid particles from the spiral flow process in stage 1 was subject to a flocculation pretreatment in stage 2, allowing the settling rate to be increased by near 30 times and the supernatant to contain less than 200 ppm of solid. The thick sludge from stage 1 and that from stage 2 were mixed at a ratio of 1.5, resulting in a good performance of filtration.

Key words: phosphoric acid, wastewater treatment, enclosed-circulation.

Studies on the Preparation and Application of a Fly Ash-based Coagulant.

Huang Caihai et al. (Shaanxi Institute of Science for Environ. Protection, Xi'an 710061); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(2), 1995, pp. 47–49

A fly ash-based coagulant combining the capabilities of both physical adsorption and chemical coagulation has been prepared by adding a small amount of pyrite slag and an appropriate amount of NaCl to fly ash, and then the resulting mixture being stirred and extracted with a dilute H_2SO_4