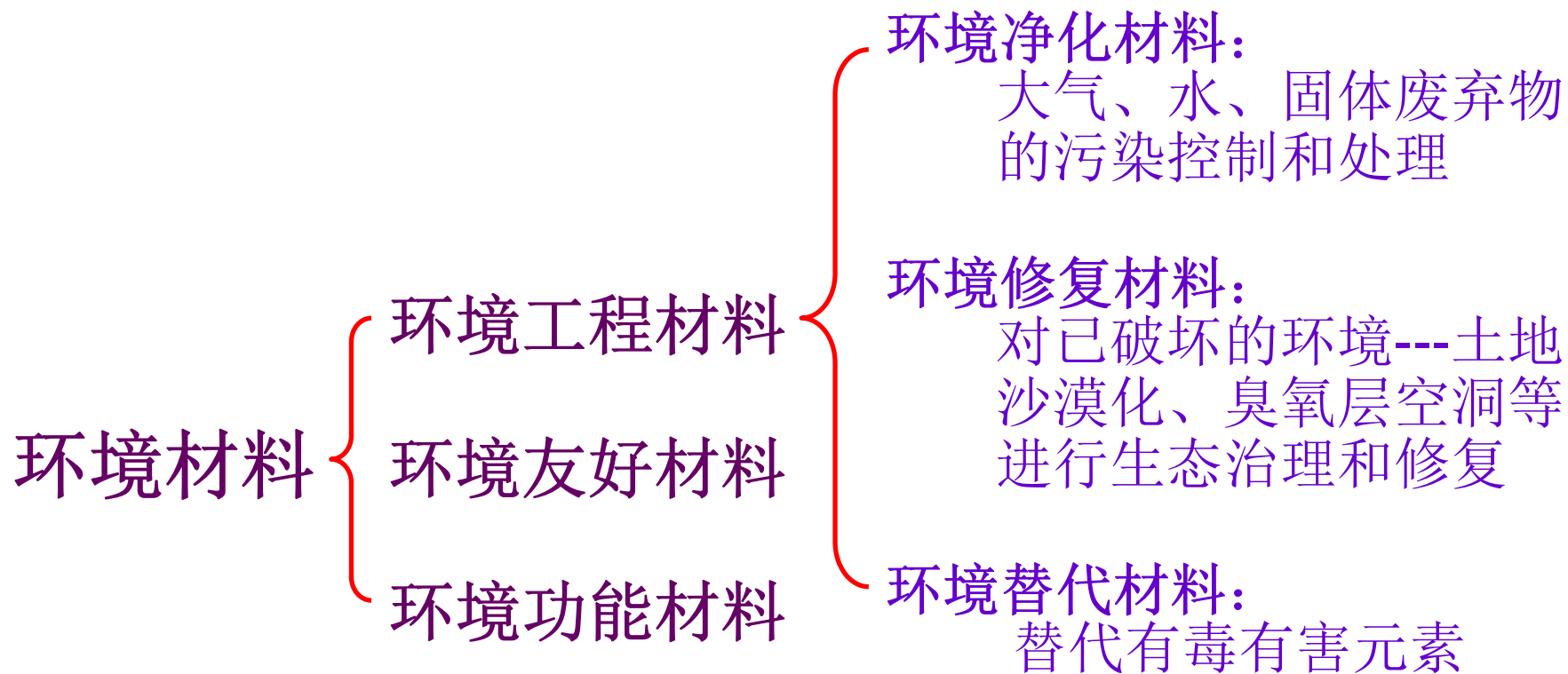


第八章

环境治理材料

本章开始介绍材料科学与技术_{在环境保护}中的应用



本章主要介绍以_{大气污染治理}和_{水污染治理}为代表的_{环境治理材料}的分类、性能、研究现状及应用



大气污染治理材料

- 吸附材料
- 吸收材料
- 催化转化材料



水污染治理材料

- 沉淀材料
- 中和材料
- 氧化还原材料



其他污染控制材料

- 减少噪声污染的防噪、吸声材料
- 减少电磁波污染的防护材料

8.2 水污染控制材



- 水在自然循环过程中，进入水体的污染物超过了水体的自净能力和消纳能力，从而使水体丧失了规定的使用功能，这类现象称为水污染。
- 废水排放引起的水体污染主要类型：
需氧型污染、毒物型污染、富营养型污染、感官型污染、其他类型的水污染还有生物污染、酸碱盐污染、油类污染、热污染等。
- 污染物指标：
悬浮物浓度、生化需氧量、化学需氧量、总固体浓度、
~~重金属离子浓度、有毒物质、有机物质、细菌总数、pH值、色度、温度等。~~

废水处理方法按照废水处理技术分为三类



第一类

分离处理

通过各种外力的作用，使污染物从废水中分离出来，通常在分离过程中并不改变污染物的化学性质；



第二类

转化处理

通过化学或生化的作用，改变污染物的化学性质，使其转化为无害物或可分离的物质，后者在分离予以除去；



第三类

稀释处理

将废水进行稀释混合，降低污染物的浓度，减少危害。

废水处理技术按照废水处理的工艺过程 分为三级

一级处理

去除废水中悬浮固体和漂浮物质，主要包括**筛滤**、**沉淀**等处理方法。同时还通过中和和均衡等预处理对废水进行调节，**BOD降低30%**；

二级处理

主要采用各种**生物**处理法，将水中有机物转化为无机物或细胞物质，从而去除水中**胶体**和**溶解状态**的**有机污染物**；**BOD降低90%**

三级处理

在前两级处理的基础上，对难降解的有机物、磷、氮等营养物质进一步处理，采用的方法有**混凝**、**过滤**、**离子交换**、**反渗透**、**超滤**、**消毒**等。

新材料的科学与技术在污水处理中的应用

(1) 氧化还原材料在污水处理中的应用

- 氧化还原属于污水化学转化处理工艺。用于氧化还原处理的材料包括氧化剂、还原剂及催化剂等。
- 常用的氧化还原材料有活泼非金属材料如纯氧、臭氧、氯系、过氧化氢等，含氧酸盐如高氯酸盐、高锰酸盐等；
- 常用的还原材料有活泼金属原子或离子；
- 常用的催化剂有活性炭、粘土、金属氧化物及高能射线等。

臭氧：理想的环境友好型水处理剂

氧化性很强，处理难降解有机物，

聚羟基壬基酚：氧化去除侧链、解聚、生物降解

臭氧与活性炭结合，使芳烃降至**0.002ug/L**；

去除炼钢炼焦废水中的聚芳烃；

此外，对有害微生物，强烈的消毒杀菌作用

纯氧：反应慢，一般在高温高压催化剂条件下辅助进行

H_2O_2 ：与紫外线合并使用，可以氧化卤代烃、有机酸
低剂量过氧化氢可改善生物降解性、溶解性、混凝沉淀性，

氯系氧化剂包括:

氯气、次氯酸钠、漂白粉、二氧化氯
氧化性强，且与pH有关；酸性溶液中增强

二氧化氯遇水分解----生成HClO、H₂O₂等
激发有机环上的不活泼氢，脱氢形成自由基
自由基通过羟基取代反应，将芳烃基团取代，
使之开环断裂，最终降解

废水中氰化物、硫化物、酚、醛、醇、油类的氧化去除
给水或废水的消毒、脱色、除臭

新开发的工艺

- 深井湿式氧化法：处理难以生物降解的有机污染物；高压换热升温，亚临界状态
- 超临界水氧化处理有机污染物
超过临界温度(**374.3℃**)和临界压力 (**22.1MPa**)条件下，
适用于处理任何含有机污染物，去除率可达99.99%以上；

光催化降解处理技术

直接照射氧化较少，主要是辅助增强氧化剂的化学处理过程；

利用太阳光中的紫外线， TiO_2 作载体，光催化降解

利用二氧化钛的半导体特性，在紫外线作用下产生电子和空穴；光生空穴捕获电子能力极强，可以使污染物活化氧化

价廉、无毒、稳定、使用寿命长，不需要消耗昂贵的氧化剂
387nm以下的紫外线都可以提供能量，不需要高压汞灯等



生物接触氧化法：

在曝气池中放置填料，经曝气的废水流经填料，

填料颗粒表面长满生物膜，

降低后续混凝剂使用量，生物降解去除有机物

出水水质稳定，运行成本低，运行方便

(2) 沉淀分离材料在污水处理中的应用



沉淀分离方法
是利用水中**悬浮颗粒**与水的**密度不同**
进行污染物分离。

可去除
沙粒、
化学沉淀物、
混凝形成的絮凝体
生物处理的污泥。

沉淀分离从理
论上可分为
**自由沉淀、
絮凝沉淀、
分层沉淀、
压缩沉淀**等。
沉淀分离处
理一般主要
在沉淀池中
进行。

从环境材料
的角度看，在
治理污染的沉淀
分离工艺过程
中所用材料分
为**絮凝沉淀**的**絮凝剂**
化学沉淀的**沉淀剂**。

絮凝沉淀材料

混凝剂是在混凝过程中投加的主要化学药剂。其混凝机理是通过压缩双电层、电性中和、卷带网捕、吸附桥连等4个作用完成的。

为了促进混凝效果，加速絮凝体的形成和沉降速度，在投加混凝剂的同时，一般还投加一些辅助药剂，称为**助凝剂**。
常用助凝剂：
第一类 酸和碱；
第二类 水玻璃、活化硅酸、活性炭等；
第三类 氧化剂。

混凝剂的原理是
破坏胶体颗粒的
稳定性

常用混凝剂

无机多价金属盐类

有机高分子聚合物

铝盐

铁盐

聚丙烯酰胺及其
变性物

硫酸铝、
明矾、
聚合氯化铝

硫酸亚铁、
三氯化铁、
聚合硫酸铁

聚合氯化铝



1. 不需加其它助剂，絮凝体形成快而粗大，活性高，沉性高，沉淀快。因而对高浊度水的净化效果特别明显。
2. 适应pH值范围宽，使原水中pH值下降较小，因而对管道设备无腐蚀作用。
3. 脱色、去污力强。净水效果是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的4-6倍， AlCl_3 的3-5倍，用量小，效力大；成本低，效益高。

化学沉淀

■ 化学沉淀也是一种常用的污水沉淀分离处理方法，主要是利用投加的化学物质与水中的污染物进行化学反应，形成难溶的固体沉淀物，然后经固液分离，除去水中的污染物。

通常将这类能与废水中污染物直接发生化学反应并产生沉淀的化学物质称为沉淀剂。

适用于危害性较大的重金属废水，特别是污染物浓度较高时。

■ 化学沉淀法所加入的沉淀剂成分可分为氢氧化物沉淀剂、硫化物沉淀剂、铬酸盐沉淀剂、碳酸盐沉淀剂、氯化物沉淀剂等。

化学沉淀法的沉淀剂:

氢氧化物沉淀剂:

各种碱性物质，石灰，碳酸钠，苛性钠，石灰石等
去除各种重金属，价格便宜，
没有二次污染，使用最为广泛
还可以去除氟，

硫化物:

大部分金属硫化物不溶，尤其是**Hg**系
不足，**S**增加水中耗氧量；价格不低；
酸性环境---产生硫化氢

碳酸盐:

钙镁和**Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg**

(3) 稀释中和材料在污水处理中的应用

- 稀释中和处理指废水排放前，其pH值超过排放标准，通过加入一些稀释中和剂，调节酸碱度，使废水水质的pH值达到排放标推。
- 目的：使废水在合适的pH指标范围内，减少对水生生物的影响；工业废水排入城市下水道前，通过调节酸碱度避免对管道系统造成腐蚀；在生物处理前，需将废水的pH值维持在6.5-8.5的范围内，以确保生物处理的最佳活性。
- 稀释中和(两类):

酸性废水处理

碱性废水处理

(4) 膜分离材料在污水处理中的应用

- 用天然或人工合成的膜材料，以外界能量或化学位差作动力，对双组分或多组分溶质或溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法统称为膜分离法。
- 膜技术被认为是**20世纪末以来最有发展前途的高新技术之一**。
- 在水处理中，利用膜分离可以去除水中各种悬浮物、细菌、有毒金属物和有害有机物等；
利用膜过滤技术可净化饮用水；
使用膜生物反应器可将城市污水进行处理，生产出不同用途的再生水。

■ (4) 膜分离材料在污水处理中的应用

优点

- ①膜分离过程中，不发生相变化，能量的转化效率高；
- ②一般不需要投加其他物质，节省原材料和化学药剂；
- ③在膜分离过程中，分离和浓缩同时进行，能回收有价值的原料；
- ④根据膜的选择性和膜孔径的大小，既可将不同粒径物质分开，也可使物质纯化，且不改变其原有属性；
- ⑤膜分离过程不会破坏对热敏感和对热不稳定的物质，可在常温下得到分离；
- ⑥适应性强，操作和维护方便，易于实现自动化控制。

- 常见的液体膜分离技术有反渗透法、超滤法、微滤法、透析法、电渗析法、渗透汽化法以及纳米过滤法等。

0.7-7bar 0.1-1 μ m,

1-7bar 0.002-0.01 μ m,
1000-100000

3.5-30bar 0.001 μ m, 200-400

12-70bar

分子量>100

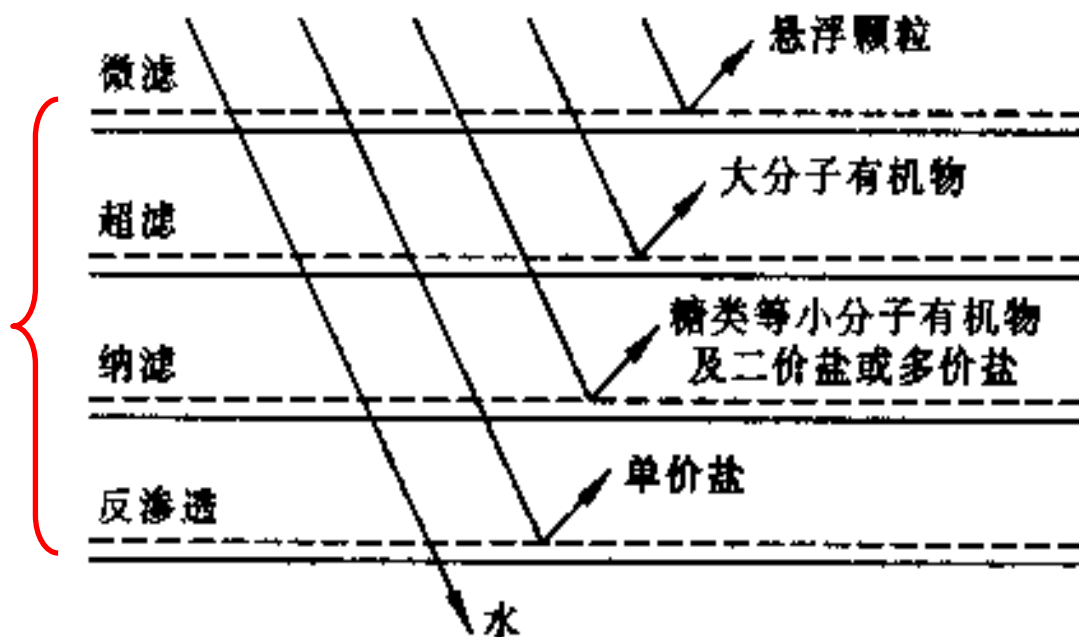
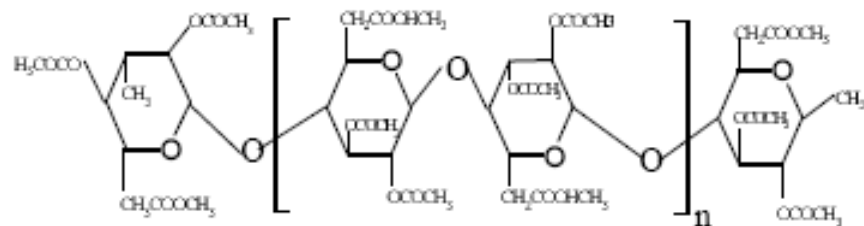
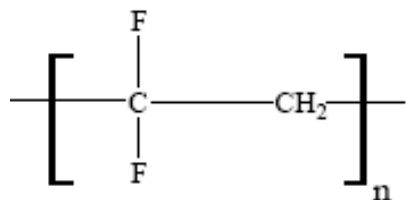


图 11-1 几种常见的膜分离示意图

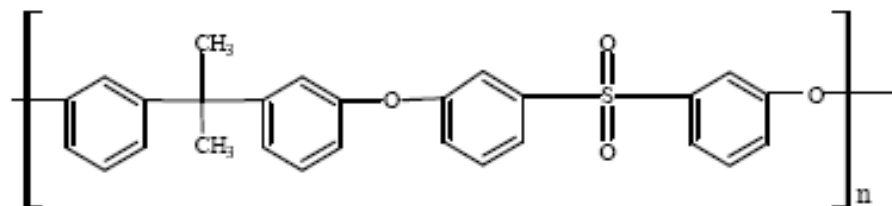
超滤膜：醋酸纤维素的结构



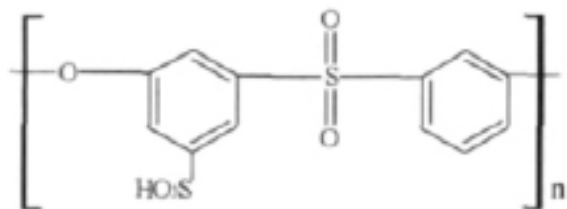
微滤膜：聚偏（四）氟乙烯



聚砜类：



纳滤膜：磺化聚醚砜类：



8.1.1 大气污染治理材料

- **ISO定义**：大气污染通常是指由于**人类活动**或**自然过程**引起某些物质进入大气中，呈现出**足够的浓度**，达到**足够的时间**，并因此危害了人体的**舒适**、**健康**和**福利**或造成了**环境污染**的现象。
- 大气污染源可分为天然源和人为源。
- 在我国大气环境中，具有普遍影响的污染物最主要来源是燃料燃烧和工业排放的尾气。
- 对大气环境质量影响较大的污染物有**总悬浮颗粒物**、**飘尘**、**二氧化硫**、**氮氧化物**、**一氧化碳**和**光化学氧化剂**。

工艺： 处理大气 污染物方法

- **吸收法**：利用物质间**不同的溶解度**来分离大气污染物的方法。
- **吸附法**：利用物质吸附**饱和度的差异**来分离大气污染物的方法。
- **催化转化法**：利用催化剂的**催化作用**将大气污染物进行化学转化使其变为无害或易于处理的物质的方法。

材料科学与工程角度

- ◆ 借助于一定的材料介质才能实现。
- ◆ 在环境工程材料里，相应的有**吸收剂**、**吸附剂**、以及**催化剂**等材料介质。
即**吸收材料**、**吸附材料**、**催化转化材料**，是大气污染治理的关键技术之一。



过滤材料：

按照过滤原理分类为：

多孔性、纤维型、复合型过滤材料

按照原材料的基质分为：

金属基、陶瓷基、塑料基过滤材料

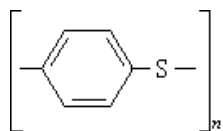
工业除尘---袋式除尘器---纤维型滤料

涤纶：聚酯纤维，聚对苯二甲酸乙二酯，**PET**，的确良，
三大合成纤维（涤纶、锦纶、腈纶）之一，产量极大；

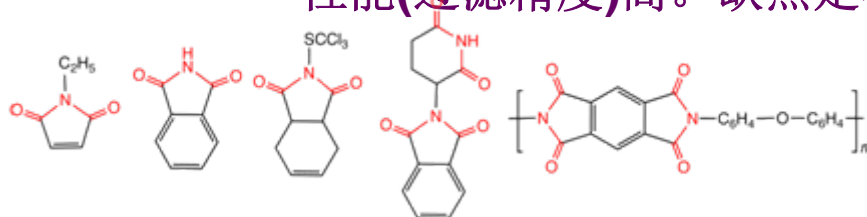
丙纶：合成纤维等规聚丙烯纤维；聚丙烯纤维；第四大纤维
生产工艺简单，产品价廉，强度高，相对密度轻
近火焰即熔缩，易燃，离火燃烧缓慢并冒黑烟

丙烯腈均聚体：腈**jing**纶，合成羊毛，可与羊毛混纺；柔软、膨松、易染；
不水解，可在低温潮湿有化学品时代替聚酯；

PPS聚苯硫醚：耐酸、耐碱、耐氧化剂，强度高；火电厂烟道除尘首选；
160 °C连续使用能吸收中子弹、原子弹的辐射；耐氧差
日本美国为主；



P84聚酰亚胺：综合性能最佳高分子之一，能连续暴露在**240** °C中。过滤
性能(过滤精度)高。缺点是不耐水解



间位芳香族聚酰胺：聚间苯二甲酰间苯二胺纤维

PTEE聚四氟乙烯：即特氟纶、泰氟隆(**TEFLON**)。耐化学品最好纤维；价格
贵；过滤效果一般

室温
低温
<200
°C

中温**260-280℃**：玻璃纤维，拉伸断裂伸长率低；
热稳定、尺寸稳定性好、耐腐蚀
耐酸碱

高温**700-900℃**：
陶瓷纤维，超高温条件下的气体除尘

玄武岩纤维**760℃**下长期使用、集尘率**99%**、尤适于
0.5mm以下的尘粒；

高硅氧耐火纤维，二氧化硅含量**96%**以上，可于**900℃**下
长期使用；

多孔型过滤材料：通常用于空气净化

陶瓷过滤器：不同孔径多孔材料发挥不同的作用

60-80um 石化行业的干气过滤

40-60um 处理高温烟气（化铁炉、锅炉）的净化

20um 可对制药、啤酒等发酵用无菌空气处理

陶瓷基材料缺点：受到颗粒物表面吸附的氧化物化学侵蚀，
生成热膨胀系数不同的产物，
再生时的高温过程产生微裂纹。

金属基材料在强度、韧性、导热性均远好于陶瓷：

Fe-Cr-Al耐热耐蚀合金，金属蜂窝体的箔片光滑，

可用于三元催化剂载体，不是多孔材料，捕集颗粒性能差

目前，泡沫合金---三位网络骨架材料

日本住友电工公司制备微粒过滤体

Fe-Cr-Al 或 **Ni-Cr-Al**

8.1.3 吸附材料

具有**多孔结构**或者**超大比表面积**的材料，包括：

活性炭颗粒（**GAC**）：

具有**吸附性能**和**催化活性**，取决于孔隙结构和表面化学活性（**N、O**基团）
能吸附各种物质，选择吸附性较差，
可做催化体系的载体或直接参与催化反应，但工业脱硫主要用其吸附性质

活性炭纤维（**ACF**）

有机纤维经炭化、活化而来，与活性炭颗粒相比
比表面积更大、孔径分布窄而均匀，吸附容量大；对**N、S**化合物亲和力和
大量微孔开口于纤维表面，使其吸附解吸速度快的原因

沸石分子筛

孔径大小均匀固定，通常与分子大小相当；
具有选择吸附功能，只有比沸石孔道小的分子才能通过被分子筛吸附
对极性分子（**SO₂、H₂S、NH₃、NO**等）有良好吸附作用

活性氧化铝

吸附量虽大，但是不稳定，吸附气体容易逸出，
常作为其他吸附剂或催化剂的载体，
例如工业除硫利用**CuO**为吸收剂，以**Al₂O₃**为载体

8.1.4 催化材料

1. 移动源尾气净化催化材料

汽车尾气净化的三效净化技术已趋成熟，

目前主要集中在：

催化剂寿命的提高

减少贵金属用量，降低成本

柴油车的炭烟起燃催化剂技术：

铈锆固溶体催化剂：

PM/CeO₂-ZrO₂ 炭烟起燃温度降到**300** °C 以下；
燃烧速度快，但价格贵；

La_{1-x}A_xMnO₃ 稀土钙钛矿类，起燃温度降到**300** °C 以下；
抗硫效果好，但耐老化性差，难以满足实际需要；

CuO/CeO₂-Al₂O₃ 炭烟起燃温度降到**300** °C 以下；
抗硫中毒能力强，具有较大应用潜力；

NO_x储存还原技术（NO_x storage reduction，NSR）

贫燃条件下（空燃比 > 14.6），燃烧充分，
有效降低NO_x、CO和C_xH_y化合物的排放，
丰田本田推出的空燃比40~50的缸内直燃式贫燃型汽油机
燃烧效率提高20%-30%，

但是贫燃条件下，传统的三效催化剂不能转化NO_x，
提出NO_x储存还原技术，
即在贫燃条件下，将NO转为NO₂、进而以硝酸盐的形式储存起来
富燃条件下，CO，H₂，CH等将催化剂中的硝酸盐还原置换出来

NSR主要包括

活性成分：贵金属（如：Pt）

储存成分：碱金属、碱土金属的氧化物（如：BaO）

载体：γ-Al₂O₃

遇到的主要问题，抗硫中毒、抗热劣化、催化剂寿命等

针对柴油车尾气特点，其脱硝催化材料的要求为：

1. 低温活性好，平稳运行时尾气温度**200** °C
2. 抗硫中毒性能高，柴油车尾气含硫量高
3. 温度窗口宽
4. 热稳定性好，
5. 氨逃逸率低

目前最常用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{MO}_3\text{-TiO}_2$

低温活性不好，采用贵金属基（**Pt**、**Rh**、**Ru**）
或 MnO_x 基改进

3.其它污染控制材料

(1) 噪声控制材料

- 环境噪声的来源主要有工业噪声、交通噪声和生活噪声。
- 环境噪声的控制途径：降低噪声源的发声强度、阻碍噪声的传播途径。

表 11-1 我国城市各类区域环境噪声标准

适用区域	昼间/dB	夜间/dB	注 释
特殊住宅区	45	35	特别需要安静的住宅区
居民、文教区	50	40	纯居民区、文教和机关区
一类混和区	55	45	一般商业与居民混和区
二类混和区、商业中心	60	50	工业、商业、少量交通与居民混和区以及商业集中繁华地区
工业集中区	65	55	规划确定的工业区
交通干线道两侧	70	55	车流量大于 100 辆/h 的道路两侧

(2) 电磁波防护材料

- 电磁波污染主要是指电磁波引起的对人体健康的不良影响。
- 关于电磁波防护材料，目前主要有两类，一类是吸波材料，一类是反射材料。
- 目前，国内外的吸波材料主要有两大类，一类是泡沫吸波材料，另一类是铁氧体吸波材料。

表 11-2 移动通讯手机各部位电磁辐射量的测量结果

部位	耳机	耳机上部	天线中部
辐射强度/ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	350	950	440