

文章编号: 1000-6524(2001)04-0507-04

# 碳材料在环境工学方面的应用

传秀云

(北京大学 地质学系, 北京 100871)

**摘要:** 主要介绍了碳材料在石油废水处理、给排水水质处理、大气治理中的应用。膨胀石墨含有大量孔隙, 密度很低, 用作吸附材料可以治理石油废水。碳材料可作为生物增殖的载体, 分解生物能降解的污染物, 用于给排水水质处理, 能够提高水质; 而经过特殊处理的石墨可以与金属纳米复合, 形成金属基石墨层间化合物, 改善石墨的抗菌性能。碳材料的比表面积大, 可用作气相污染物质的吸附脱除材料, 在大气污染方面, 表现出良好的应用前景。

**关键词:** 碳材料; 环境治理; 废水处理; 大气治理

**中图分类号:** P578.1<sup>+</sup>6      **文献标识码:** A

碳材料的研究已经在能源、电工、石油、高技术材料方面取得了很多的成果, 在环境工学方面也表现出很好的应用前景。用于环境工程方面的碳材料主要是石墨和各种非晶态活性炭, 后者已经被用于防治大气污染和水质恶化。目前碳材料的应用范围已经从家用净化器扩大到保护地球环境方面。其中, 活性炭纤维比表面积大, 吸附速度快, 被加工成纸、毡、织物等各种形态, 具有优良吸附特性及催化功能, 是良好的脱臭剂和抗菌剂。另外, 利用废弃物、煤进行热处理得到的分子筛炭, 能够浓缩分离二氧化碳和甲烷, 减少地球温室效应。碳材料只要不燃烧, 就可作为不增加环境负荷的优良材料而在环境净化方面占有一席之地。

## 1 碳材料在石油废水治理方面的应用

2000 年, 环保专家按照对环境和人类的危害程度以及治理难度, 列出了全球环境污染源<sup>[1]</sup>。其中, 石油泄漏与机动车尾气、燃煤废气、工业及生活污水、吸烟、垃圾和农药污染被列为 21 世纪全球环境污染的七大“元凶”。石油泄漏主要对海洋造成污染<sup>[1-5]</sup>。大量石油烃类的有机物涌入海洋, 消耗溶解氧, 造成海水严重缺氧和毒化, 对海洋生物资源形成区域毁灭性的危害<sup>[1,3]</sup>。石油化工行业污染物排放量也很大。据调查, 中国 1998 年各石油企业工业废水排放总量为 66 006.7 万吨, 采油(气)废水外排的达标率不足 50%; 炼化废水排放量为 37 611 万吨, 钻井废水排放量 136.4 万吨, 钻井废水的处理回用率为 39.0%, 外排达标率仅为 14.5%<sup>[2]</sup>。石油废水在陆地上排放污染土壤, 被石油污染的土壤又成为新的污染源, 通过径流、侵蚀污染天然地表水和地下水。大量石油烃类有机物的无限制排放, 严重危害人类生存环境<sup>[3]</sup>。如何有效地控制和治理石油工业的污染物, 是我们面临的迫切任务。

各国科学家都在寻求有效的治理途径和方法<sup>[3,6]</sup>。采用浮法-压滤法治理采油废水, 选取各种吸附能力较强的合成纤维(尼龙、聚丙烯、羊毛、聚氯乙烯泡沫塑料、珍珠岩等)等物质作为吸附剂, 用石英砂、磁铁矿、石榴石、活性炭作滤料, 已获得良好的治理效果<sup>[3]</sup>。但是, 总体来说, 吸附量偏低(0.14~0.30 g/mL 油), 成本高, 难以回收利用。俄科学院西伯利亚分院克拉斯诺雅尔斯克化学和化学工艺研究所研制的高

收稿日期: 2001-05-15; 修订日期: 2001-11-05

作者简介: 传秀云(1965-), 女, 副教授, 从事矿物型功能材料、新型碳材料的研究。

效吸附剂,主要成分是煤炭燃烧后的灰渣,能有效地清除油船泄漏到海面的石油污染物,1克吸附剂可吸附45克油污<sup>[6]</sup>。日本海洋生物技术研究所用微生物菌群处理海上浮油,也取得良好效果。

采用天然矿物材料会使成本大幅度下降。其中天然的石墨矿物就是首选材料。对天然石墨进行特殊热处理,制成膨胀石墨,它的碳层片像手风琴似地拉开,产生了大量的孔隙(图1),其最大优点是密度很低,约为水的1/50,可使其完全漂浮在水面。随着热处理温度提高,它的比表面积增加,密度降低(表1)<sup>[7]</sup>。这种膨胀石墨对浮油有良好的吸附性能。实验表明,膨胀石墨可以在很短时间内完全吸附水面浮油<sup>[8,9]</sup>。不但其表面吸附石油,且因其内部孔隙非常发达,有很大的吸附空间,能大幅度提高其吸附原油的能力。

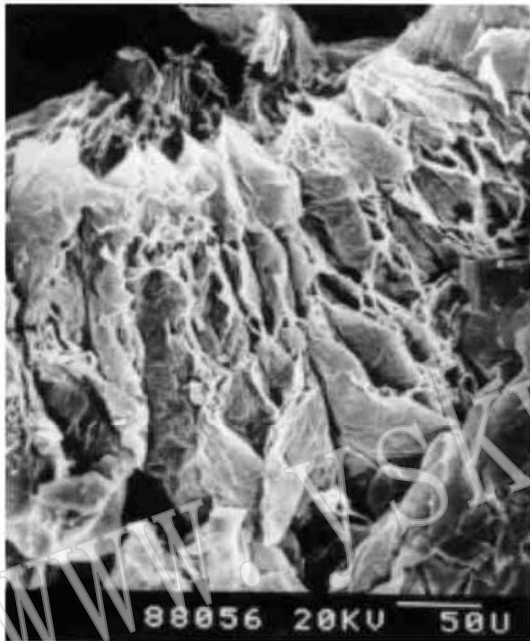


图1 膨胀石墨的显微孔隙结构(SEM)

Fig. 1 The microstructure of the expanded graphite in SEM

表1 不同条件下制备的膨胀石墨的吸附参数  
Table 1 The absorbing capacity of expanded graphite made in different conditions

热处理温度/℃	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	原油吸附量/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
300	0.0192	9.6	17.9
400	0.0082	12.1	28.2
500	0.0067	30.7	31.3
600	0.0056	41.2	38.5
700	0.0045	55.4	48.2
800	0.0040	47.8	57.1
900	0.0036	66.7	60.5

膨胀石墨吸附浮油的性能超出用过的活性炭,对原油的吸附量达到  $70 \text{ g/g}$ <sup>[8]</sup>。虽然利用活性炭<sup>[3]</sup>效果良好,但是成本较高。利用天然石墨降低了成本,提高了吸附性能指数。此外,膨胀石墨也可以像活性炭一样起吸附剂作用,并可作为生物增殖的载体,分解生物能降解的污染物。同时,这种石墨又有协助固体沉降的作用,吸附某些生物难降解的污染物,提高COD的去除效果,还可提高出水的澄清度。

的澄清度。

利用膨胀石墨治理油污染除了具有优异的吸附性能外,还有两个优点:①可以通过压缩回收原油;②可以通过回复操作,回收石墨,使石墨能重复使用。最新的研究显示,用植物炭化物制作成的碳材料虽然吸附量较低,但是循环使用的次数要高于膨胀石墨。

## 2 碳材料在水质环境治理方面的应用

自来水厂提供的水通常是通过凝聚沉淀和过滤除去悬浊物质,通过加氯进行杀菌,这种工艺已经不能完全满足人们的生活需求,因为氯能与腐植质等物质反应,生成三氯甲烷等有害的有机卤化物。采用碳材料能够除去臭气成分,降低腐植质,除去微量有机污染物,形成细菌生息的载体<sup>[9]</sup>和有利的生物群体,在化学吸附的基础上,附加了生物方法,使水质处理的质量提高。在这方面应用效果最好的是中孔粒状活性炭和细菌能在层内繁殖的生物活性炭。

在石墨上附加金属能够提高抗菌性。将石墨进行特殊处理,制成金属石墨层间化合物。这种化合物中,金属与石墨纳米复合,金属均匀分布于石墨中,能够提高处理污水的能力,有效替换给水处理中广泛使

用的活性炭,会大大改善石墨的抗菌性能。因为一般炭与细菌的亲性好,反过来助长细菌类附着及增殖。这在原理上与大谷等研究的抗菌活性炭纤维<sup>[9]</sup>是一致的。

在排水处理中,碳材料也被用作吸附剂,用以保护水质环境。从家庭排放出的水经一、二级处理后,在流到河川之前再用活性炭组合臭氧进一步处理,使得出水的BOD和COD值达到标准。但与给水处理不同的是,排水处理不是针对性地除去特定的化合物。

碳材料也可应用于水土保持、住宅环境方面。例如,木炭的pH值为8~9.5,可用于农田和林地治理酸雨<sup>[9]</sup>。碳材料还能用来净化被农药污染的土壤和地下水,也可以用作住宅的调湿剂,在混凝土住宅的厨房、地板和壁橱的下段等湿气多的地方,铺放碳材料可防止结露。这主要是利用碳材料发达的多孔结构和化学吸附性。2000多年前的汉朝,我国劳动人民将碳材料用于马王堆古墓建筑中,调节微环境,在物质保存方面起到了重要作用<sup>[10]</sup>。

### 3 碳材料在大气环境治理方面的应用

工业上使用的高挥发性溶剂,对环境会造成污染,而被用作吸附充填层的碳材料能够回收这些挥发性气体,例如胶片工程中使用的丙酮、油漆、印刷和粘结剂制造厂使用的甲苯,半导体工业中清洗印刷线路板的卤化物溶剂等。溶剂回收采用的主要是粒状活性炭。为了从汽车燃料罐除去泄漏的汽油,可用煤基粒状活性炭装在漏罐的扑集器上。美国环境保护局规定,使用木质活性炭的扑集量为11.0 g/100 mL<sup>[11]</sup>。随着环保要求的提高,正在开发有更高扑集性能的纤维状活性炭。

由于比表面积大、具孔隙结构,活性炭能有效吸附有毒气体、恶臭气体(如二氧化碳、二氧化氮、溴甲烷、氯等),常被用作气相污染物质的吸附脱除材料。防毒面具吸附筒内所使用的吸附材料主要成分就是活性炭<sup>[12]</sup>。垃圾焚烧炉排出的气中水银含量高达1000~2000 μg/Nm<sup>3</sup><sup>[13]</sup>,采用沉积有碘和硫的活性炭能够扑集水银蒸汽。活性炭本身吸附汞的卤化物能力大,而对零价的水银蒸汽,用碘及硫处理过的活性炭则效果较好。在活性炭纤维上填加化学吸附剂,可提高脱除微量酸性气体、硫化物、碱性气体和有机溶剂的效率。这种活性炭纤维能分解对人体有害的臭氧。活性炭纤维上担载锰后增加了对硫化物的吸附能力,锰含量合适的活性炭纤维具有较高的除臭功能<sup>[14]</sup>。

火力发电厂排出的硫化物、氮氧化物气体是大气污染的元凶,用石灰的脱硫反应和氧化钡-氧化钛系列作为催化剂在高温下脱氮,有石膏副产物产生,而且当排气中NO<sub>x</sub>的浓度比SO<sub>x</sub>浓度低时,由于形成硫酸铵会造成反应管的堵塞。活性炭具有氧化SO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>的催化作用,采用活性炭干法在低温(-140℃)同时进行脱硫脱氮<sup>[9]</sup>避免了以上问题。德国Bergbau-Forschung公司在20世纪60年代开发了移动床型的干式排烟脱氮过程,是采用煤基炭材料作为吸附剂。Mochida等将氧化铁(γ-FeOOH)分散于活性炭纤维上,发现在200℃吸附NO达80%,并能将其还原成N<sub>2</sub>。在活性炭纤维上用氨能很好地进行脱氮反应。如果NO能在碳表面直接转换为氮,则可以达到简化过程、节约能源目的。

被称之为地球温暖剂的二氧化碳是人类活动中不可缺少的能源燃烧的必然产物。大量的二氧化碳最好在火力发电站等处回收。常用沸石分子筛、活性氧化铝分离、浓缩回收二氧化碳,采用碳材料(活性炭和分子筛炭等)时,吸附分离效果更好。此外,因为碳表面疏水,极性水影响很小,不需像沸石分子筛那样要求严格的脱水操作。

### 4 碳材料在电磁污染方面的应用

将碳材料与树脂和水泥复合制备的复合材料,增加了材料的导电性、耐磨耗性和耐冲击性等,能够用作防静电材料、电磁屏蔽材料等。将石墨尾矿作军用建筑材料,成本低廉,屏蔽性能优越。

综上所述,碳材料在石油废水处理、给排水水质处理、大气环境治理等中具有广泛的应用前景。然而,要进一步加强其在环境工学方面的应用,如何控制碳材料表面的化学、物理结构就成为当前需要面临的重

要问题。

#### 参考文献:

- [1] 马晓丽. 全球环境污染“元凶”排行榜[N]. 中国医药报, 2000- 11- 19.
- [2] 孙铁珩, 郭书海, 李培军. 中国大型油田的生态环境情况[N]. 科学时报, 2000- 11- 17.
- [3] 国家环境保护局. 石油石化工业废水治理(废水卷)[M]. 中国环境科学出版社, 1992, 113, 117- 127, 446.
- [4] 白剑峰. 中国渤海: 黑色的警告[N]. 人民日报, 1998- 07- 21(12).
- [5] 朱 羽. 中国国家“溢油应急计划”将于2000年4月颁行[N]. 经济参考报, 2000- 02- 28.
- [6] 秦德岐. 俄罗斯研制出高效吸着剂[N]. 北京日报, 2000- 01- 09.
- [7] Savoskin M V, Yaroshenko A P, Shologon V I, *et al.* Oil sorption from water surface by expanded graphite[A]. EURO-CARBON, 1st world conference on carbon 9- 13 July, 2000[C]. Berlin, 673- 674.
- [8] Toyoda M, Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application graphite to protect heavy oil pollution [J]. Carbon, 2000, 38: 199- 210.
- [9] 山田能生. 环境工学方面的应用[A]. 日本炭素材料学会. 新炭素材料入门第三版[C]. 中国金属学会炭素材料专业委员会编译. 1999: 226- 230.
- [10] 传秀云, 郑 轶, 陈 晶. 马王堆木炭中的笼状碳[J]. 无机材料学报, 2001 (待刊).
- [11] Williams R S. Workshop on adsorbent carbon[M]. Kentucky, 1995, 25.
- [12] 松村芳美. 新版活性炭- 基础应用[M]. 讲谈社, 1992, 172- 177.
- [13] White D M, Nebel K L and Brna T G. The 85th Annual Meeting of the air & Waste Management Association[M]. Kansas City, 1993, P92.
- [14] 阿部康弘, 中原雅则, 大谷朝男, 等. 第8回日本臭氧学会, 东京, 1995\_06\_02, 2- 3.

## Carbon Materials Applied in Environmental Engineering

CHUAN Xiu\_Yun

(Department of geology, Division of mineral materials, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Carbon materials can be used to purify air, water with oil and impurity. After heat\_treatment, there are large quantity of vacancy and pore in expanded graphite. The density of this kind of graphite is very low. It can be used to absorb oil in water. The absorbing capacity is larger than that of the active carbon. On the other hands, this graphite can act as the carrier of microorganism that can eat some impurity. With the intercalation of metal in graphite, the property of anti\_bacterium can be increased in graphite. With lots of holes, carbon materials can be used as absorbent for waste gas.

**Key words:** carbon materials; environmental protection; purification of wastewater; purification of atmosphere