

参 考 文 献

- [1] Lettinga, G. et al., *Biotechnol. and Bioeng.*, **22**(1), 699—734(1980).
 [2] Denac, M. et al., *Environ. Technol. Letters*, **9**(4), 1029(1988).
 [3] 吴唯民, 中国环境科学, **6**(1), 65(1986).

- [4] 郑平(译), 国外环境科学技术, **9**(6), 14(1987).
 [5] 沈耀良(译), 国外环境科学技术, **8**(1), 49(1986).
 [6] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 13th ed., 1971.
 [7] 邓荣森, 给水排水, **9**(6), 12(1985).

(收稿日期: 1989年10月19日)

工业废水催化湿式氧化处理的研究*

江 义 于春英 陈怡萱 李文钊 刘蕙菁

(中国科学院大连化学物理研究所)

摘要 采用系列贵金属-半导体氧化物催化剂, 在高压釜中 250℃ 液相条件下对焦化厂等工业废水以及由氨、吡啶等组成的模拟废水进行液相氧化试验。结果发现几种催化剂对不同污染物有不同序列的催化氧化活性, 其净化作用有各自的选择性。WT-501 催化剂对氨和有机污染物均有高活性, 焦化废水经 WT-501 催化氧化处理后, COD、NH₃ 分别从 9302mg/L 和 5230mg/L 降至 619mg/L 和 47mg/L, 去除率高达 93.2% 和 99%。

关键词: 焦化废水; 催化湿式氧化。

催化湿式氧化工艺是在催化剂参与下将废水中的有机物等还原性物质完全氧化的废水处理新工艺。在催化剂作用下, 它的氧化能力强, 处理效率高, 可以将废水中众多的生化法难以去除的污染物质, 如无机氨、有机胺及多环芳烃完全氧化成 CO₂、N₂ 和 H₂O 等无害物质, 达到净化目的。该工艺始于本世纪 70 年代, 此后许多工业发达国家竞相投入人力、物力进行研究^[1-4]。在这方面日本大阪瓦斯公司进展较快, 近年来连续申请了多项专利^[5-6]。虽然目前仍采用贵金属体系催化剂成本较高, 但由于可将焦化废水等一次处理至排放标准^[7], 仍受重视。在我国许多焦化厂、煤气厂的废水不经处理直接排放, 严重污染环境。研究开发该项新工艺对焦化工业等废水的治理具有重要意义。

本文报道贵金属-半导体氧化物体系催化剂对几种代表性污染组分及几种废水样品处理的对照比较, 说明催化剂的作用以及用此方法可望达到的净化效果。

一、实 验

催化剂制备 将铂系贵金属氯化物配成一定浓度的溶液, 通过浸渍担载到半导体氧化物上(如 TiO₂ 等), 然后经焙烧、活化处理。实验用催化剂的贵金属含量在 0.1—2.0% 范围内, 颗粒大小为 10—16 目。预计工业使用催化剂成本在 50 万元/吨左右。

为了进行比较考察, 在 250ml 高压釜内以间歇反应方式进行。将 5g 催化剂装入不

表 1 各种废水反应充氧量及其比值

废水种类	理论氧量 (atm)	实际充氧 (atm)	O ₂ 实/O ₂ 理
含 NH ₃ 废水	2.54	10	3.9
含 C ₆ H ₅ N 废水	1.36	5	3.7
含 C ₆ H ₆ 废水	1.11	5	4.5
焦化废水	10.5	20	1.9

* 大连理工大学王波参加部分工作

锈钢丝筐,固定在釜内,加入 80ml 废水并密封,充入足够的氧气(见表 1)。搅拌液体升温至 250℃,恒温反应 1h,冷却后取液分析。

首先,选取 NH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 和 C_6H_6 三种焦化废水中具有代表性的污染物质,配制浓度分别为 5100mg/L, 1500mg/L 和 1000mg/L 三种单一组分的模拟废水,比较考察几种催化剂的活性。在此基础上用相应的催化剂对焦化废水进行处理,考察效果。焦化废水取自大连化学工业公司焦化厂。废水的 COD 和 NH_3 含量分别为 9302mg/L 和 5230mg/L。此外,还对油母页岩干馏废水(抚顺石油二厂)、间甲酚废水(北京燕山石化公司)进行了初步试验。吡啶和苯采用液相色谱-紫外检测分析。焦化废水中 COD 值和 NH_3 分别用重铬酸钾法和液相色谱-电导检测分析。

二、结果与讨论

(一) 模拟废水的处理结果

1. 含 NH_3 模拟废水 采用几种催化剂,在 250℃同一条件下处理废水 1h,结果见表 2。
2. 对不加催化剂的空白反应及担体存在下

的反应,废水中 NH_3 的去除率很低,与文献结果相吻合。处理前后 NH_3 含量的减少,可能为反应操作过程中的损失,并非被除去。加入催化剂后,去除 NH_3 的效果很好,说明铂系贵金属-半导体氧化物体系催化剂起了显著的催化作用。但不同的催化剂其活性大小有明显的差别。其中 WT-501 活性最高,去除率达 99% 左右。四种催化剂的活性次序为: WT-501 > WT-503 > WT-502 > WT-504

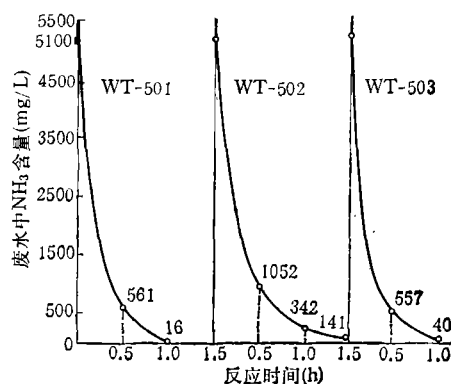


图 1 废水中 NH_3 含量随反应时间的变化

利用中间取样,考察反应时间的影响,图 1 表明, WT-501 和 WT-503 具有很高的

表 2 几种催化剂处理含 NH_3 模拟废水的效果

催 化 剂	空白	担体	WT-501	WT-502	WT-503	WT-504
原水 NH_3 含量 (mg/l)	5100					
剩余 NH_3 含量 (mg/l)	4351	4085.3	49.8	413.6	106.5	700.2
处理效率(%)	14.7	20	99.0	91.9	97.9	86.3

表 3 几种催化剂处理含吡啶污水的效果

吡啶含量 (mg/l) \ 催化剂	空白	担体	WT-501	WT-502	WT-503	WT-504
原水	1520	1520	1520	1520	1520	1520
第一次反应	993	878.3	301	180.5	915	424
处理效率(%)	34.7	42.2	80.2	88.1	39.8	72.1
第二次使用	1051.3		277.5	115.9	817.5	336
处理效率(%)	30.6		81.7	92.9	46.2	77.9

活性,反应 0.5 h, NH_3 含量降至 500mg/L, 1h 后基本除尽,而 WT-502 活性较差。

2. 含吡啶模拟废水 吡啶为含氮杂环有机物,结构相当稳定,一般条件下很难将其完全氧化。采用上述四种催化剂处理含吡啶废水,得到表 3 中的结果。WT-502 对吡啶的活性最高,WT-501 活性稍差,WT-503 基本没有活性。催化剂经多次使用活性基本没有下降,如表 3 所示。催化剂的寿命实验有待以后在流动态反应装置上考察。

3. 含苯模拟废水 由于苯为非极性分子,很难溶于水。尽管浓度在其溶解度之内,还是容易挥发。实验只能得到如下定性结果(活性次序): WT-501 > WT-502 > WT-503 > WT-504

以上结果说明,同一催化剂对不同污染物的去除活性不同;对不同的反应,催化剂的活性次序也不尽相同。这表明,催化湿式氧化的处理效果不仅与反应物分子的性质及吸附特征有关,而且与催化剂的活性组分、状态及与担体间的互相作用有密切的关系。因此,只有当反应物种类与催化剂相适应时,才显示高的活性。WT-501 催化剂对 NH_3 、有机物及含氮杂环有机物的氧化均有高的活性;WT-502 适用于氧化处理有机物;WT-503 仅对 NH_3 的氧化去除有高活性。

(二) 焦化废水的处理结果

用 10% NaOH 调节焦化废水的 pH 至 10,然后在高压釜里,250℃ 条件下反应 1h,

表 4 焦化废水的处理结果(mg/l)

催化剂	剩余 COD	去除率(%)	剩余 NH_3	去除率(%)
空 · 白	2446	73.0	4864	7.0
WT-501	619.0	93.3	<47	>99.1
WT-502	942.0	89.9	1532.2	70.7
WT-503	917.5	90.2	822.1	84.3
WT-504	950.0	89.7	941.1	82.0

结果见表 4。经无催化剂的湿式氧化处理后,废水中 COD 降至 2446mg/L,去除率为 73%,但 NH_3 的去除率仅 7%。催化剂存在时湿式氧化处理效果显著。其中 WT-501 对 COD 和 NH_3 都有很高的活性,去除率均达 90% 以上。其余几种催化剂活性则稍差,尤其对 NH_3 的活性差别较明显。上述结果说明,WT-501 作为湿式氧化处理催化剂已具有相当高的活性。

(三) 对几种工业废水处理的初步尝试

为了验证采用催化湿式氧化处理工艺处理其它含高浓度有机物废水的可能性,对油母页岩干馏废水和间甲酚废水进行处理尝试,初步结果见表 5。表明贵金属-半导体氧化物体系催化剂不但对焦化废水有效,对这几种含高浓度有机物的工业废水的处理也有

表 5 几种工业废水的催化湿式氧化处理结果

污水种类	催化剂	反应条件	COD(mg/l)			NH_3 (mg/l)		
			原水	处理后	去除率	原水	处理后	去除率
焦化废水	WT-501	250℃ 20(atm), O_2 1h	9302	619	93.3%	5230	<47	>99%
间甲酚废水	WT-502	250℃ 30(atm), O_2 2h	60000	2515	95.8%	无		
干馏废水	506A	230℃ 33(atm), O_2 1h	20000 — 40000	5000	>75%	无		

较好的效果,具备广泛的适用性。

三、结 论

1. 铂系贵金属-半导体氧化物体系作为催化湿式氧化的催化剂是有效的。WT-501 催化剂无论对 NH_3 还是有机污染物均有较高的活性; WT-502 对有机物的去除有效; WT-503 对 NH_3 的去除有较高的活性。

2. 用 WT-501 处理焦化废水,可使废水中 COD 和 NH_3 含量降至 619mg/L 和 47mg/L,去除率均达 90% 以上,具有很高的活性。

3. 催化湿式氧化处理效果不仅与催化剂的活性组分、状态及与担体的互相作用有关,而且与反应物种的化学性质有关。只有当污染物类型与催化剂种类相匹配时,才显示

良好的效果。

4. 初步结果表明,该体系的催化剂对其它几种高浓度有机物的工业废水也有较好的处理效果。

参 考 文 献

- [1] Farha, F. E., Box, E. O. et al., *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, **23**(1), 93(1978).
- [2] 佐藤,利雄,用水と废水, **25**(2), 471(1983).
- [3] Harada, Sadaki, *Kagaku, Sochi*, **27**(8), 91 (1985).
- [4] Oba, Yarnhisa, *Gesuido Kyokushishi*, **22**, 69 (1985).
- [5] 木本実美,日本公開特許公報,昭 59-115744, 59-115745.
- [6] 木本実美,日本公開特許公報,昭 59-115786, 59-11473.
- [7] OG, *Catalytic Wet Oxidation Process*, Osaka Gas Engineering Co. Ltd., 1985.

(收稿日期: 1989 年 10 月 24 日)

含铝离子的聚硅酸絮凝剂研究

高宝玉 岳钦艳* 王淑仁

(山东大学环境科学中心)

摘要 以硅酸钠、硫酸、硫酸铝为原料制备含有铝离子的聚硅酸絮凝剂(简称 PSAA),试验它的絮凝特性及影响因素,并与聚合氯化铝(简称 PAC)的絮凝效果进行比较。实验结果表明,铝离子的含量对 PSAA 的絮凝特性影响很大,当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 1 时絮凝效果最好,在 $\text{pH} = 5-10$ 的范围内, PSAA 具有良好的絮凝效果。与 PAC 相比, PSAA 具有絮凝效果好、价格低廉、适用的 pH 范围较宽等特点。

关键词: 聚硅酸;絮凝剂;铝离子。

活性二氧化硅(即一种特殊形式的聚硅酸)在水质净化处理中作为助凝剂已得到较广泛使用。活性二氧化硅通常用水玻璃加酸的方法制成,此法制备活性二氧化硅的关键是严格控制硅酸的胶凝时间和 pH 值,也就是说要严格控制硅酸的聚合度。只有合适聚合度的聚硅酸才能较好地用于水处理中。据文献[1]报道,极限粘度是控制硅酸聚合度的关键指数,而极限粘度又与 pH 密切相关。本文

通过控制 pH 值制备了具有一定聚合度的聚硅酸,然后加入适量的硫酸铝,制备了含有适量铝离子的聚硅酸絮凝剂(简称 PSAA)。为了评价这种絮凝剂的絮凝性能,进行了烧杯实验,并与常用的无机高分子絮凝剂聚合氯化铝(简称 PAC)的实验结果进行了比较,结果发现, PSAA 的絮凝效果优于 PAC。

* 山东大学胶体与界面化学研究所

Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 20—24

This paper presents a prediction on discharge and utilization of fly-ash in Shanghai area with Grey System, by which a predictable model has been set up. Based on this System, utilization of fly-ash in the area in 1990, 1995 and 2000 has been predicated and its tendency analysed. This work will provide for management of power plants and their development.

Key Words: Grey System, prediction, fly-ash resources, utilization.

A New Decolorizing Flocculant for Dyeing Wastewater. Zhang Xuexin, You Reisheng, Li Zhuomei, He Weiguang (Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 25—29

MG has been prepared by condensation polymerization of dicyanodiamide-HCHO modified with a modifying agent. Its molecular weight and charge density can be adjusted by the reaction condition and the amount of modifying agent. MG is a cationic polyelectrolyte whose characterization has been studied. The factors influencing decoloration have also been studied. The results show that Mg can be used as an effective decolorizing agent in treatment of wastewater containing hydrophilic dyes, particularly for active dyes.

Key Words: decolorizing flocculant, wastewater, ter.

The Steady State Control of Anaerobic Treatment for Monosodium Glutamate Processing Wastewater. Shen Yaoliang, Le Yanran (Dept. of Environmental Protection, Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection, Suzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 30—34

Anaerobic treatment of high concentrated monosodium glutamate processing wastewater (COD 60000—80000mg/L), which is so far very difficult to be treated biologically, was conducted and the steady state control of the treatment process for the optimal efficiency under different operating parameters (COD loading rate, hydraulic retention time and pH) were demonstrated in this paper. The experimental results showed that COD removal could reach more than 70%, biogas production rate was as high as 10.5 m³/m³·d with more than 58% of methane content under the controlled conditions of hydraulic retention time of 84 hours, COD loading rate of 6—8%, pH of 6.5—7.5 and medium temperature.

Key Words: anaerobic treatment, monosodium glutamate processing wastewater.

Industrial Wastewater Treatment Using the Catalytic Wet Oxidation Process. Jiang Yi, Yu Chunyin, Liu Huiqing et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 34—37

The aim of this work is to explore application of the catalytic wet oxidation process to wastewater treatment in the coke-oven plants and the coal-gas producers. A series of catalysts, noble metals/semiconductor oxides, were prepared and tested in a high pressure vessel under 250°C liquid phase conditions. It was found that different catalysts demonstrated their own selectivity to different pollutants. The catalyst WT-501 showed high activity toward both ammonia and organic components. Wastewater from the coke-oven plants originally contained COD 9302 mg/L and NH₃ 5230 mg/L, but they were removed into 619 mg/L and 47 mg/L respectively by using the catalyst WT-501 with COD removing rate of 93.2% and NH₃ of 99%.

Key Words: wastewater treatment, catalytic wet oxidation process, noble metals/semiconductor oxides.

Preparation of A New Flocculant, Polysilicate Containing Aluminium Ions. Gao Baoyu, Yue Qinyan, Wang Shuren (Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 37—41

Polysilicic acid containing aluminium ions (PSAA), a new flocculant, has been prepared by using sodium silicate, sulfuric acid and aluminium sulfate as raw materials. The properties of PSAA and the factors affecting treatment of wastewater were studied experimentally. The flocculating effect of PSAA was compared with that of polyaluminium chloride (PAC). The experimental results showed that the flocculating properties of PSAA was greatly influenced by the content of aluminium ion in PSAA. When the molar ratio of Al to SiO₂ was equal to one, the flocculating effect of PSAA was best. Compared with PAC, PSAA is a low cost, high performance water-treating agent.

Key Words: polysilicic acid containing aluminium ion, inorganic polymer flocculant, wastewater treatment.

A Cheap Entrapping Agent for Wastewater Treatment. Li Tong, Yu Yuxin, Hu Jicun (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 41—44