

表 4 半径大于 $0.3\mu\text{m}$ 粒子总数的
计算值、观测值比较

时 间	β 值	观测值	计算值
9:15--10:55	0.4	3.65×10^7	4.4×10^7
13:52--15:21	0.36	3.3×10^7	3.96×10^7

比实测值偏大, 因为对各高度实测资料求和时, 忽略了 2000 m 以上高度的粒子数的贡献, 还与观测误差及计算误差有关。

三、小 结

本文据实地观测资料, 用数值方法揭示

了混浊度系数 β 和大气气溶胶粒子数之间存在的关系。求得了 β 和半径大于 $0.3\mu\text{m}$ 的粒子总数之间的统计关系, 以太原市实测资料为例, 统计结果令人满意。

参 考 文 献

- [1] Yamamoto, *Applied optics* 18(2), 1377(1969).
- [2] King, *J. A. S.*, 35(4), 2153(1978).
- [3] Jost Heintzenberg, *Applied optics* 20(8), 1308 (1981).
- [4] 王庆安, 南京气象学院学报 10(3), 268(1987).
- [5] Justus C. G., *J. A. M.*, 24(3), 193(1985).
- [6] 赵德山等, 中国环境科学 6(1), 3(1986).
- [7] Twomen, 大气气溶胶, 第 13 页, 科学出版社, 北京, 1984 年.
- [8] Louche A., *Solar Energy*, 38(2), 89(1987)

(收稿日期: 1990 年 10 月 4 日)

液相催化氧化净化低浓度 SO_2 生产复肥研究*

宁 平 宋文彪 孙珮石

(昆明工学院环境工程系)

摘要 以氨气作为 SO_2 吸收辅助原料, 在中性条件下, 就 Fe、Cu、Mn、Co 四种有利作物生长的金属离子对 SO_2 水溶液的催化氧化特性做了研究。结果表明, 当 SO_2 吸收效率 $\geq 85\%$ 时, 可得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 母液浓度高达 56(wt%), 母液浓缩结晶后得到三种复肥产品, 产品成分符合作物使用要求。

关键词 二氧化硫; 催化氧化; 复合化肥。

许多学者曾对 SO_2 液相催化氧化做过研究, 结果表明, 在适宜条件下各种金属离子催化剂对 SO_2 水溶液表现出很强的单一或协同催化作用。但以往在低 pH 条件下所做研究较多, 且以稀硫酸为主要产品, 普遍存在产品出路问题。本文以氨气做为 SO_2 吸收辅助原料, 在中性条件下对既对作物生长有利, 又对 SO_2 水溶液有明显催化氧化作用的 Fe、Cu、Mn、Co 四种金属离子的催化特性作了实验室研究, 得到合格复肥。并就 SO_2 净化效率与复肥微量元素最佳配比进行了探讨。

一、实 验 方 法

实验装置及流程如图 1 所示。 SO_2 及氨

气采用静态配气法储于气袋中, 试验时由储气袋出来的 SO_2 气体在大气采样器抽引下进入盛有吸收液的玻砂气体吸收管。吸收过程中通氨调节吸收液 pH 值接近中性, 使母液不断生成以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主体的含多种金属离子的复肥。吸收后气体经装有碘液的尾气吸收管测定其中 SO_2 浓度, 原料气浓度也由尾气吸收管测定。通过气体吸收管和尾气吸收管的气体由大气采样器中转子流量计计量, 整个系统在负压下操作。

SO_2 分析采用碘量法, 吸收液用蒸馏水配制, 总酸度用标准 NaOH 滴定, 亚硫酸浓

* 国家自然科学基金项目。

度用标准碘液滴定,所用试剂均为分析纯.催化剂由金属硫酸盐混合配制而成,称之为“单组分”或“复合”催化剂.

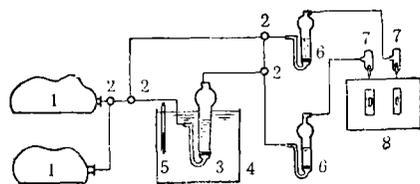


图1 实验装置

1. 储气袋 2. 三通阀 3. 玻砂气体吸收管 4. 恒温器
5. 温度计 6. 尾气吸收管 7. 缓冲管 8. 采样器

二、实验结果及讨论

(一) 吸收液 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对催化剂活性影响

1. 对单组分催化剂催化活性的影响

以 Fe(II) 作为单组分催化剂,在用 2% (wt) FeSO_4 溶液吸收 SO_2 过程中通 NH_3 调节吸收液 pH 值为 5—6,考察生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对 SO_2 吸收效率的影响,实验结果如图 2 所示.

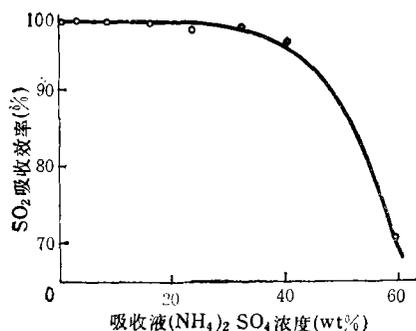


图2 吸收液 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对 SO_2 吸收效率的影响

图 2 表明, Fe(II) 的存在对 SO_3^{2-} 的液相催化氧化起了重要作用,随着生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的增加, Fe(II) 的催化活性受到影响,明显表现在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度大于 40% (wt) 以后. 这主要是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度增加到一定程度后, O_2 在溶液中溶解度迅速下降, O_2 的溶解量使 Fe(II) 的价态转换受到明显

影响,中间络合物 Fe(III)(OH)_2 形成气氛变差^[1-2],导致 Fe(II) 催化活性迅速下降的缘故.

2. 对二组分催化剂活性的影响

以 Fe(II) 作为主催化剂,分别加入其它作物营养元素为助催化剂,在中性条件下分别考察吸收液 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对二组分催化剂催化活性的影响,实验结果如图 3 所示.

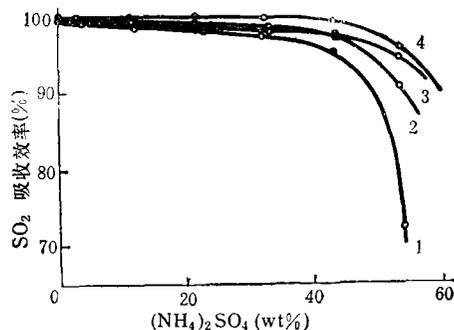


图3 吸收液 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对二组分催化剂活性的影响 (pH 5—6)

1. Fe 2. Fe-Cu 3. Fe-Co 4. Fe-Mn

实验结果表明,在中性条件下,二组分催化剂的催化活性不同程度地优于单组分催化剂,其中尤以 Fe-Mn 催化剂最为明显.在同等条件下,二组分催化剂催化活性可以持续到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度 $\geq 50\%$ (wt) 时才有活性减弱的现象,而且下降幅度明显减少.说明其它营养元素 (Cu, Co, Mn) 的加入不仅对 Fe(II) 的催化过程有促进、协同作用,而且对 Fe(II) 的催化活性有稳定作用.

(二) 二元催化剂的配比对 SO_2 吸收效率的影响

在中性条件下,尤其在 NH_3 及 OH^- 等配位体存在的条件下, Cu 的加入量对其催化活性影响很大^[4],实验结果如图 4 所示.

实验结果表明,在 FeSO_4 浓度一定时, CuSO_4 (wt%) 浓度变化对二元催化剂的催化活性有明显影响,这首先表现在对 SO_2 吸收效率的影响上,即存在一个最佳添加量.其次表现在对催化剂活性稳定性的影响上,不

表 1 正交实验因素-水平表

浓度 (wt%)	因素及 列号	FeSO ₄	MnSO ₄	CuSO ₄	CoSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
		1	2	5	9	
水平 I		1	0.05	0.05	0.05	20
水平 II		3	0.5	0.5	0.5	30
水平 III		5	1	1	1	40

表 2 正交试验结果分析

试验结果 分析	列号	Fe	Mn	Fe× Mn	Fe× Mn	Cu	Fe× Cu	Fe× Cu	Fe× Co	Co	Fe× Co			NH ₄
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I		770.18	767.11	782.74	680.85	779.69	773.09	777.48	771.33	783.70	768.00	768.20	766.52	792.74
II		811.78	770.68	751.20	783.81	765.97	763.72	761.44	768.27	761.79	768.70	766.32	770.58	772.50
III		722.07	766.24	770.10	839.37	758.37	767.22	765.14	764.43	758.54	767.30	769.50	766.93	738.79
R		89.64	1.81	31.54	158.52	21.24	9.37	16.07	6.90	25.20	1.40	3.18	4.60	53.93
S		453.01	6.35	62.82	1442.76	31.07	10.10	20.84	7.78	46.74	0.11	5.67	6.23	170.18
F		156.74	2.20	21.74	499.20	10.75	3.49	7.21	2.69	16.17	0.04	1.96	2.10	151.00
显著性		**	(*)	**	**	*	(*)	*	(*)	*	/	/	/	**
最优		II	II	/	/	I	/	/	/	I	/	/	/	I
影响顺序		2	13	4	1	6	8	7	9		12	11	10	3

同浓度吸收液的稳定性有所不同。将图 4 结果整理成等效率曲线图 5，可以明显地看出最有利于生成 (NH₄)₂SO₄ 的 CuSO₄ 浓度应为 0.1% (wt%) 左右。在效率为 85% 时，所得母液中 (NH₄)₂SO₄ 浓度可高达 56 (wt%)。图 5 结果也表明，在吸收 SO₂ 量一定时，通过调节母液中 CuSO₄ (wt%) 浓度可以调节 (NH₄)₂SO₄ 浓度，从而达到调节复合肥中各营养元素配比的目的。

以往研究结果表明^[3,4]，除 Cu(II) 离子

外，液相催化氧化 SO₂ 过程中其它金属离子含量对催化活性影响不大，使二元复合催化剂配方时灵活性很大，SO₂ 吸收效率与复肥要求配方不相矛盾，本文不再讨论。

(三) 四元复合催化剂的合成及其催化作用影响分析

选用 L₂₇(3¹³) 正交表安排正交试验，试验因素及水平的选取如表 1 所示；正交试验结果分析如表 2 所示。

由表 2 结果可见，以 Fe 作主催化剂时，

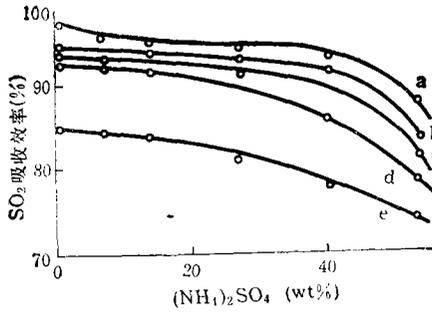


图 4 不同 CuSO_4 (wt%) 吸收液的铵浓度与 SO_2 吸收效率的关系曲线
图中 CuSO_4 (wt%) 各为: a.0.08 b.0.8
c.1.0 d.16 e.0.008

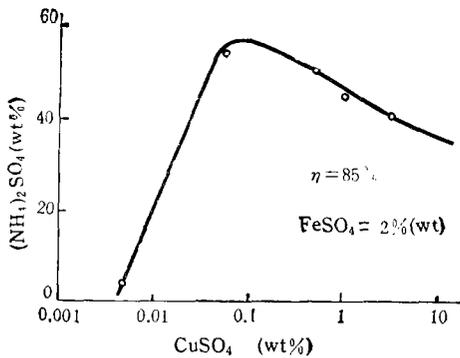


图 5 CuSO_4 添加量对所得 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的影响

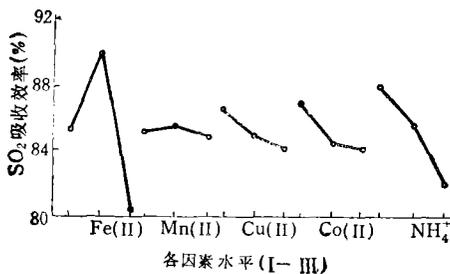
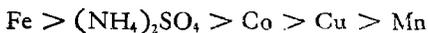


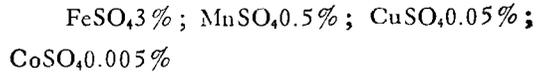
图 6 各催化剂添加量对 SO_2 吸收效率影响趋势

离子之间的交互作用对吸收效率影响显著。各金属离子催化剂的加入对 Fe 的催化活性有增强效应,其中 Mn 作用最大。各催化剂添加量对 SO_2 吸收效率的影响趋势如图 6 所示。

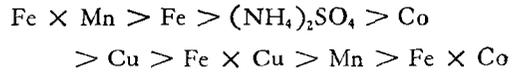
由图 6 可见,各组元添加量对 SO_2 吸收效率的影响顺序为:



由表 2 分析可得,各组元最佳水平为:



各水平之间的交互影响顺序为:



将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量为 56 (wt%) 的吸收液浓缩结晶,可得最佳水平下复合肥中有效成分分配比为:



上述比例符合有关标准。此时由于采用多组元复合催化剂, SO_2 净化效率可保证大于 85%。

三、结 论

1. 以低浓度 SO_2 废气为主要原料,氨气为辅助原料, Fe、Mn、Cu、Co 等元素作催化剂,可生成一系列的多效复肥, SO_2 高效净化与复肥最佳配比可以达到统一。

2. SO_2 吸收效率 $\geq 85\%$ 时,以 Fe 作主催化剂,其它作物营养元素为助催化剂,本文得到三种类型不同的复肥,其营养元素配比为 $\text{N}:\text{Fe} = 100:4$; $\text{N}:\text{Fe}:\text{Cu} = 100:3.7:0.2$; $\text{N}:\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Mn} = 100:3.7:0.1:0.1$,与复肥有关标准: $\text{N}:\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Mn} = 100:3.75-10:0.125-0.775:0.125-0.975$ 相比,符合要求。

3. 通过控制有关参数,改变操作条件可调节产品结构,因此本法产品多样,结构可调,市场应变能力强,解决了液相催化氧化 SO_2 过程中产品出路问题。

4. 在中性条件下以金属离子催化剂液相催化氧化 SO_2 直接生产硫酸铵复肥与传统铵酸法相比,具有工艺简单, SO_2 净化效率高,操作控制容易,产品形式合理、经济效益好等优点,对消除 SO_2 污染、变废为宝、促进农业增产均具有重要意义。

参 考 文 献

[1] Beilke, S., Grarenhorst, G., *Atoms. Environ.*,

高分子多孔小球 GDX-102 对水中 有机氯农药的富集作用*

高连存** 李关宾 王淑仁 邱琴

(山东大学环境科学中心)

戴颖文 宋立国

(山东建材学院应化系)

摘要 测定了国产高分子小球 GDX-102 对水中微量有机氯农药 (β -666、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT) 的吸附容量和富集效率, 选取了动态富集最佳水样流速。结果表明, GDX-102 对上述三种有机氯农药均有较大的吸附容量, 其数值分别为 14.2mg/g(β -666)、22.3mg/g(p,p' -DDE) 和 31.4mg/g(p,p' -DDT)。在实验条件下, 水样流速在 0—60ml/min 范围内变化时, 对 GDX-102 的富集效率影响甚小, 富集效率接近 100%, 因此, GDX-102 可应用于环境水样中微量有机氯农药的现场采样富集。

关键词 富集; 有机氯农药; 吸附容量。

水中有机污染物在分析之前常需富集, 富集方法多采用液-液萃取法、活性炭吸附法、树脂吸附法、上部空间法和冻干浓缩法等。近年来, 国外利用合成高分子吸附剂富集水中微量有机物获得较好结果^[1-3], 认为此法对多数有机物的测定准确可靠, 可发展为标准水质分析法。高分子多孔小球 GDX 系列是一类国产色谱固定相, 具有优良的吸附性能, 可作为水中微量有机物的富集剂^[4-8]。但将 GDX 系列用于环境水质中微量有机氯农药富集的系统研究尚未见报道。本文在以前工作的基础上^[7-9], 测定了 GDX-102 对水中微量有机氯农药 (β -666、 p,p' -DDE、 p,p' -DDT) 的吸附容量和富集效率, 选取了动态富集最佳水样流速。

一、实验部分

(一) 主要仪器与试剂

GC-9A 气相色谱仪(日本岛津)、C-R2A 色谱处理机(日本岛津)、HJ-1 型磁力搅拌器(江苏金坛岸头实验仪器厂)、国际型电动振荡机(上海横沔轻工机械厂); 玻璃器皿净化方法按文献[5]; 石英棉净化方法按文献[10]。

石油醚(60—90℃)由分析纯试剂按文献[11]纯化, 苯由分析纯试剂蒸馏精制, 有机氯农药(β -666、 p,p' -DDE、 p,p' -DDT, 农标, 成都化学试剂厂)、甲醇、乙腈和乙醚均为分析纯。

(二) 气相色谱测定

1. 色谱条件

色谱柱为 2m × ϕ 3mm 玻璃柱, 固定相为 2% OV-17/60—80 目 Chromosorb W, 检测器为 ECD(Ni^{63} , 10mCi), 气化及检测器

* 国家环保局科技三项费用课题的部分工作。

** 通信联系人。

12(1), 231(1978).

[2] Huss, A., *J. Phys. Chem.*, 86(3), 4224 (1982).

[3] 樊野广二, 公团特许报, 6, 昭 53-84094.

[4] 刘明汉, 均相络合物催化, 第 66 页, 上海科技出版

社, 上海, 1981年。

(收稿日期: 1990年7月2日)

Research on Environmental Impact and Utilization of Mine Water in Shanxi Coal Base. Ai Yamin, Zou Yuan, Li Yan, Yu Hong (Research Institute of Environmental Protection of Shanxi Coal Administration Bureau, Taiyuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 2-7

This paper studies the characteristics of mine water quality in Shanxi Province and its impact upon the environment. It is shown from the study results that the mine water consists of 50% high earthy and high salinity water, 42% of neutral fresh water and 8% of acid water. Its pollution character is: SS in the first followed by COD, Sulphate, BODs. As and so on. The authors also carried out investigations and studies on water-make and the current situation and potentiality of the utilization of Shanxi mine water indicating that Shanxi mine water should be reused by coal mines themselves and separate pipes should be used for fresh and waste water.

Key Words: Coal Base, environmental impact, water supply with different quality, utilization of mine water.

Relationship between the Turbidity Coefficient and the Quantum of Aerosol Particles in the Atmosphere. Xue Deqiang (Meteorological Bureau of Shandong Province); Li Huaijin (Department of Atmosphere Science, Nanjing University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 7-10

The turbidity coefficient indicates indirectly the numbers of aerosol particles in the atmosphere. According to the extinction feature of aerosol, columnar aerosol particle size distribution is inferred by numerically inverting particulate optical depth measurements as a function of wavelength with a randomized minimization search-technique inversion algorithm. For each inverting size distribution, the total number of particles whose radius are greater than $0.3\mu\text{m}$ is obtained by using a method of numerical integral. The relation is presented between the turbidity coefficient and the number of particles which radius are greater than $0.3\mu\text{m}$. Taking Taiyuan City as a case study, there was a good agreement between the data of ractical measurements and the calculation.

Key Words: atmospheric turbidity coefficient, aerosol particle distribution.

A Study on the Catalytic Oxidation of Lean SO_2 in Aqueous Solution to Produce Compound Fertilizer. Ning Ping, Sung Wenpiao, Sun Peishi (Kunming Institute of Technology): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 10-14

The catalytic characters of Fe, Cu, Mn and Co, which are essential for the growth of crops, to the liquid phase oxidation of lean SO_2 and absorption with NH_3 under neutral conditions were investigated. It was observed that $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions with concentrations as high as 56

(wt%) could be obtained when the absorption efficiency of SO_2 was higher than 85%. Three kinds of compound fertilizer could be prepared by concentrating the raw solution and the components of the fertilizer accord with the demands of agriculture.

Key Words: sulphur dioxide, catalytic oxidation, compound fertilizer.

Concentration of Organochlorine Pesticides from Aqueous Solutions Using the Macromolecular Porous Resin GDX-102. Gao Liancun, Li Guanbin, Wang Shuren (Environmental Science Center, Shangdong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 14-17

The capacities and efficiencies of the adsorption of organochlorine pesticides in aqueous solutions by macromolecular porous resin GDX-102 were measured. The optimum dynamic rates of water samples were determined. The experimental results show that GDX-102 is possessed of great adsorption capacities and high adsorption efficiencies, which is slightly influenced by flow rate of water sample and therefore it is useful for field sampling of environmental water.

Key Words: concentration, organochlorine pesticide, adsorption resin.

Effect of the Waste Effluents from Semiconductor Material Production on the Activities of Enzymes in Activated Sludge. Xu Xiaolu (Zhejiang Normal University), Ye Zhaojie (Zhejiang Agricultural University): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 17-22

By using the static experiments in which MLSS were controlled to be 2000 mg/l, the influences of GaAs, Ga(III), In(III), As(V) on the activities of three enzymes in activated sludge were studied. The results show that the concentrations of GaAs, at which 10% activities of dehydrogenase and urease were inhibited, were 80.3 and 29.0 mg/g MLSS, respectively; the concentrations for Ga(III) to produce 10% inhibition influence on the activities of dehydrogenase, urease and protease were 228.5, 56.0 and 204 mg/g MLSS, respectively; while for In(III) and As(V), the corresponding concentration were found to be 25.4, 89.0, 132.4 mg/g MLSS and 552.6, 464.6, 193.7 mg/g MLSS, respectively. Among the enzymes, urease is a more sensitive indicator to Ga(III)-containing sewage, and dehydrogenase is a more sensitive indicator to In(III)-containing sewage than others. Ga(III) and As(V) exerted synchronized inhibiting influence on the enzyme activities of activated sludge.

Key Words: semiconductor sewage, activated sludge, enzyme activity.

Adsorption Behavior of Organic Pollutants