

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

一、实验部分

1. 主要仪器和试剂

J6-1A 搅拌机, ZD-1 型浊度计, DXD-I 型微电泳仪, SPM-10 pH 计。

模数(M)为 3.20 的硅酸钠, 其他试剂均为 A. R 级。

2. PSAA 的制备

取一定量的硅酸钠用自来水稀释到一定浓度, 加硫酸调 pH 值, 放置一定时间使硅酸聚合, 然后加入一定量的硫酸铝, 陈化 2h 得 PSAA 絮凝剂。

此法制备的絮凝剂其成本不高于 100 元/t。

3. 絮凝实验方法

实验是在人工配制的模拟水样中加入一定量的絮凝剂而进行的, 具体方法如下:

硅藻土预先在 105℃ 下干燥 1h, 放置在干燥器内备用。准确称取 1.00g 硅藻土置于 1L 烧杯中, 加自来水至 1000ml, 用搅拌器搅拌均匀(此水样的浊度为 321 度), 然后加入一定量的絮凝剂, 在转速为 120r/min 下搅拌 1min, 在 60r/min 下搅拌 7min, 搅拌停止后静止沉降 10min, 于上清液表面 2—3cm 处吸取上清液用浊度计测浊度。

4. 电动电位(ξ)的测定方法

电动电位(ξ)的测定是在絮凝实验慢速搅拌停止后立即取样, 在 DXD-I 型微电泳仪上测得胶粒电泳速度, 然后用下式计算出电动电位(ξ)。实验时用蒸馏水配制水样。

$$\xi = \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon E} \times 300^2$$

式中, ξ 为电动电位 (mV), ε 为液体的介电常数, 20℃ 时水为 80; v 为电泳速度(cm/s); E 为电位梯度; η 为水的粘度。 $\eta^{20^\circ\text{C}} = 0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

二、实验结果与讨论

1. 絮凝剂滴定硅藻土模拟废水的 ξ 电位

滴定曲线

为了探索 Al^{3+} 影响 PSAA 絮凝效果的机制, 在水样 pH = 7.5 的条件下(以下实验若无特殊指明, 水样 pH 均为 7.5), 选择 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比分别为 0 和 1 的两种絮凝剂进行了 ξ 电位滴定实验。实验时絮凝剂用量以每升水样所加絮凝剂体积计, 实验结果示于图 1 中。

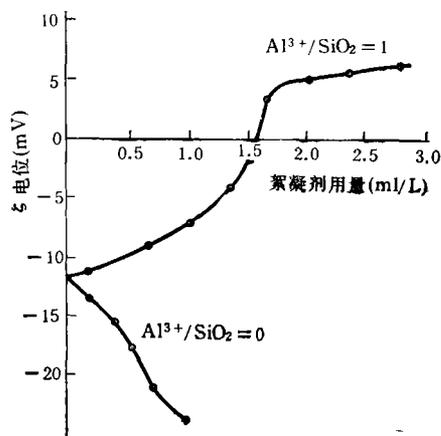
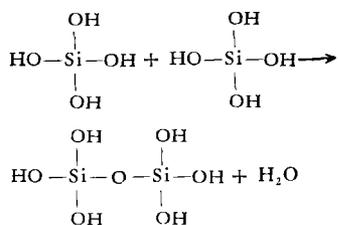


图 1 ξ 电位滴定曲线

实验结果表明, 硅藻土表面带负电荷, 向硅藻土悬浮液中加入聚硅酸溶液时, 随着聚硅酸浓度的增加, 悬浮颗粒表面的 ξ 电位更负, 由此可知聚硅酸属阴离子型絮凝剂。当向硅藻土悬浮液中加入 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 1 的 PSAA 溶液时, 随着 PSAA 浓度的增加, ξ 电位由负变正, 由此可知 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为 1 的 PSAA 属于阳离子型絮凝剂。这意味着向聚硅酸溶液中加入一定量的铝离子后能使阴离子型的聚硅酸转变成阳离子型的絮凝剂, 并且这种转变的程度与铝离子的含量密切相关。其原因可能是由于聚硅酸对铝离子具有吸附作用和一定的螯合能力^[2-6]。

另外, 实验过程中发现, 在室温下聚硅酸溶液放置 10d 左右变成胶冻, 而 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2 = 1$ (摩尔比) 的 PSAA 溶液在室温下放置 30 d 后仍为溶液。这说明向聚硅酸溶液中加入铝离子后大大延长了聚硅酸的胶凝时间, 其

原因是硅酸通过下式聚合成多硅酸^[7]



加入铝离子后,铝和硅酸的氧形成配位键^[2,3],阻止了聚硅酸的进一步聚合,延长了聚硅酸的胶凝时间。

2. Al^{3+} 含量对 PSAA 絮凝效果的影响

为了探讨 Al^{3+} 含量对 PSAA 絮凝效果的影响,制备一系列 Al^{3+} 含量不同而 SiO_2 含量相同的 PSAA 絮凝剂进行实验。实验时各絮凝剂的投量以体积计,都为 0.1ml。实验结果见图 2。由图 2 可知, Al^{3+} 含量对

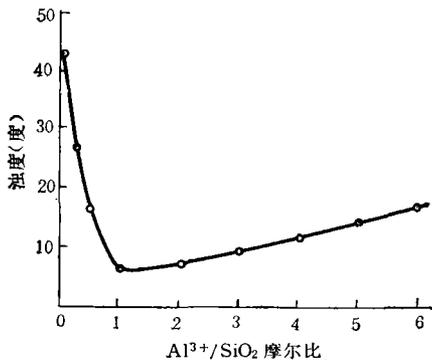


图 2 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 摩尔比对絮凝效果的影响

PSAA 的絮凝效果有明显影响,含量过少或过多都不利于 PSAA 的絮凝效果。这是因为,当聚硅酸溶液中不含铝离子时,聚硅酸属阴离子型絮凝剂,它起絮凝作用仅仅靠分子链上的阴离子活性基团与胶体微粒表面间的范德华引力和氢键作用而引起的吸附架桥,这一种作用,而不具有电荷中和作用,所以其絮凝效果比吸附架桥作用和电荷中和作用同时存在时的絮凝效果要差。当聚硅酸溶液中含有的铝离子较少时,PSAA 的电荷中和能力较弱,所以絮凝效果也不好。当聚硅酸溶液中含有过多的铝离子时,大量的铝离子容易吸附在带负电的硅藻土胶粒表面使其带正电

荷,这样带正电荷的胶粒和 PSAA 阳离子絮凝剂之间发生排斥作用,不利于 PSAA 对胶粒的吸附架桥作用,因而絮凝效果降低。只有当铝离子的加入量合适时,PSAA 能同时发挥良好的电荷中和和吸附架桥双重作用,所以具有良好的絮凝效果。本实验结果表明,当 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 1 时,加入的铝离子正好适量,絮凝效果最佳。

下面对 $\text{Al}^{3+}/\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 1 的 PSAA 絮凝剂进行条件实验。

3. pH 值对 PSAA 絮凝效果的影响

实验时 PSAA 的投量以 Al 计为 1mg/l,实验结果见图 3。图 3 结果表明,PSAA 絮凝剂适用的 pH 范围较宽, pH 在 5—10 的范围内都具有良好的絮凝效果。

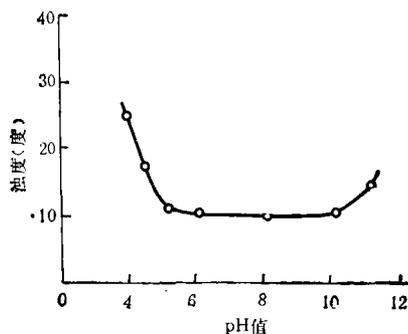


图 3 pH 值对絮凝效果的影响

4. PSAA 与 PAC 絮凝效果的比较

(1) 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

为了比较 PSAA 与 PAC 的絮凝效果,絮凝剂的用量都以 Al 计(若无指明,以下实验中絮凝剂用量均以 Al 计量)。实验结果见图 4。图 4 表明 PSAA 的絮凝效果大大优于 PAC。

(2) PSAA 与 PAC 应用时沉降性能比较

絮凝剂投量都为 1mg/l,实验结果如图 5 所示。图 5 表明,PSAA 沉降性能优于 PAC。实验过程中发现,用 PSAA 处理水样时絮体形成速度快,絮体大,下沉速度亦快,

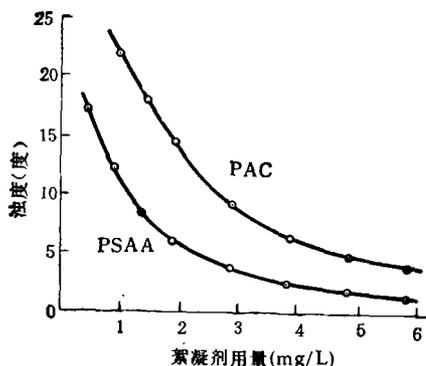


图 4 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

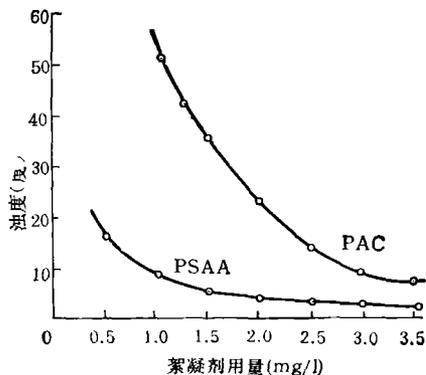


图 6 黄河水处理效果曲线

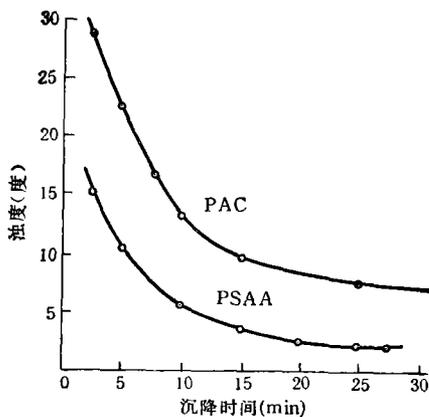


图 5 沉降时间与上清液浊度的关系

而用 PAC 时,絮体形成的速度慢,絮体小,下沉速度慢。

5. PSAA 的应用实例

(1) PSAA 在黄河水净化中的应用

目前我国北方的许多城镇和企业兴建了黄河水厂,对黄河水进行处理后作为民用自来水或工业用水。为了评价 PSAA 对黄河水的处理效果,进行了 PSAA 用于净化黄河水的实验,并与 PAC 的实验效果进行了比较。用 ZD-1 型浊度计测定实验用黄河水,其浊度为 305 度,实验条件同前,只是静止沉降时间延长为 15min,实验结果见图 6。图 6 表明,PSAA 处理黄河水的效果远远优于 PAC。只需投加 2ppm 的 PSAA,就可使处理水浊度低于 3 度。投加 2ppm 的 PSAA 处理一吨黄河水其成本仅为 0.03 元,可见

PSAA 是处理黄河水的廉价高效净水剂。

(2) PSAA 在处理毛巾厂废水中的应用

我们以济南毛巾厂的废水为代表,实验了 PSAA 处理毛巾厂废水的效果,并与 PAC 的处理效果进行了比较,实验水样的 pH 值为 8.8,实验结果见表 1。

表 1 PSAA 与 PAC 处理毛巾厂废水的效果比较

| 絮凝剂 (浓度) | COD(mg/l) | | | 色度(倍) | | |
|-----------------|-----------|------|--------|-------|------|--------|
| | 原水 | 处理后水 | 去除率(%) | 原水 | 处理后水 | 去除率(%) |
| PSAA (10ppm) | 1580 | 887 | 43.7 | 350 | 160 | 54.3 |
| PSAA (20ppm) | 1580 | 802 | 49.2 | 350 | 150 | 57.1 |
| PAC (10ppm) | 1580 | 984 | 37.7 | 350 | 200 | 42.9 |
| PAC (20ppm) | 1580 | 846 | 46.4 | 350 | 180 | 48.6 |

表 1 的实验结果表明,PSAA 处理毛巾厂废水的效果优于 PAC 的处理效果。

三、结 论

1. 铝离子的含量对 PSAA 的絮凝效果有很大影响,当 Al^{3+}/SiO_2 的摩尔比为 1 时絮凝效果最佳。

2. 向聚硅酸溶液中加入适量铝离子后可使属于阴离子型的聚硅酸变成阳离子型的絮凝剂,大大改变了其电荷中和能力,提高了絮凝效果。

3. PSAA 在 pH 为 5—10 范围内具有良好的絮凝效果。

参 考 文 献

- [1] Hasegawa, T. et al., *Proceedings of International Conference on Water & Wastewater*, pp. 63—68, Academic Periodical Press, Beijing, 1989.
- [2] Iler, R. K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, pp. 18, John Wiley & Sons, New York, 1955.

- [3] James, R. O. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, **40**, 65(1972).
- [4] Schindler, P. W. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, **55**, 469(1976).
- [5] Maatman, R. W. et al., *J. Phys. Chem.*, **68**, 757(1964).
- [6] Krumrine, D. H., *ACS Symposium Series 194*, pp. 187—213, Washington, D. C., 1982.
- [7] 无机化学编写组, *无机化学(下册)*, 第 192 页, 人民教育出版社, 北京, 1978 年.

(收稿日期: 1989 年 11 月 20 日)

廉价包埋剂聚乙烯醇的研究

李 彤* 俞毓馨 胡纪萃

(清华大学环境工程系)

摘要 以洗衣粉废水中的 LAS 为处理对象,研究了 PVA-硼酸化法固定化微生物细胞的物理特性、废水处理特性及相关特性。其多孔结构、高机械稳定性、良好的贮藏性和活性可恢复性、污泥产量少及固定化增殖细胞的性质等说明 PVA 是有开发实用价值的廉价包埋剂。

关键词: 包埋法固定化微生物;聚乙烯醇;直链烷基苯磺酸钠。

用包埋法固定化微生物处理废水是本世纪 70 年代兴起的废水处理新技术。该法在处理包含难于生物降解物质的废水时有其独到的优越性;另外,用它处理生活污水,可以缩短水力停留时间,提高处理效率,减少污泥产量。角野立夫的研究表明,用聚丙烯酰胺固定的活性污泥,其剩余污泥量为一般活性污泥法的 1/4—1/5^[1]。虽然这一技术有许多优点,但目前的研究多处于实验室水平,在实际废水处理中尚未得到应用。笔者认为,除了技术问题外,经济问题是主要原因。由于常用包埋剂一般均较昂贵,包埋法本身又增加了投资,所得包埋体系不一定能长期及反复使用,因而限制了本法在生产中的应用。尽管如此,固定化细胞在其他工业部门不乏成功的例子。例如用聚丙烯酰胺包埋大肠杆菌生产 L-天冬氨酸,可降低 40% 成本^[2,3]。

本研究对廉价包埋剂聚乙烯醇 (Polyvi-

nyl Alcohol, PVA) 包埋体系的物理特性、处理废水特性及其使用中的有关特性进行了研究。PVA 是日本学者开发的一种新型包埋剂^[4,5,6,7],具有强度高,化学稳定性好,有较高的催化活性,以及价格低廉等特点。目前国内对它的研究还不多。本研究结果表明 PVA 是一种在废水处理中具有实际应用可能的包埋剂。

一、材料和方法

包埋采用 PVA-硼酸化法。PVA 为工业品,购自北京有机化工厂。包埋时在 PVA 和菌泥混和液中, PVA 浓度为 12.5%, 菌泥浓度为 5.36%, 将混和液滴加到饱和硼酸液中,在室温下聚合 30h 后,得到粒径为 4—5 mm 的 PVA-细菌固定化小球。再以自来水

* 现在北京农业大学京农公司微生物工程实验厂工作。

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.

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