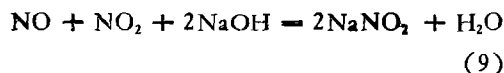
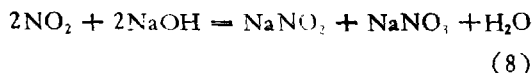


氧化度降低了,稀硝酸不断增浓。

(四) 碱溶液吸收尾气中 NO_x

喷淋塔排放的尾气含有一定浓度 NO_x , 可用 20% NaOH 溶液吸收净化后排放。其反应原理是:



二、实验方法

(一) 仪器与药品

1. 仪器

水吸收塔用 500ml 多孔式洗气瓶改造而成;喷淋塔用 $\phi 50 \times 400$ (mm) 玻璃管制成;氟塑料合金磁力泵;其余为常规仪器。

2. 药品

淀粉(食用级),硅胶(粒状、干燥剂级),活性炭(上海 15 号),有关化学分析用的药品用分析纯,其余皆是化学纯。

3. 活性炭的预处理与再生

(1) 预处理 把一定量活性炭用去离子水冲洗几遍,然后用去离子水煮沸 0.5h,最后

浸泡于 10—20% 硫酸中 (1h)。取出用去离子水洗至 pH 值为 6 左右。把洗净的活性炭于 100—140℃ 下烘干,装瓶备用。

(2) 再生 每次实验后,把用过的活性炭用去离子水洗至 pH 值为 7—8 后,把它投入 6% 硝酸中浸泡 1—2h,使其活化。然后用去离子水洗至 pH 值为 6—7。洗净的活性炭置于烘箱里,在 100—140℃ 下烘干,装瓶供下次实验用。

(二) 实验装置与操作

实验装置如图 1 所示。在 1000ml 四口烧瓶里加入一定量 40% 淀粉、20% 硫酸悬浊液,搅拌、升温回流,至淀粉完全水解为止。再加入 3.5 倍重的母液(组成:硫酸(100%)占 50%、草酸(无水)占 5%、铁(以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式)占 0.05%, V_2O_5 占 0.005%)。在搅拌条件下,向反应器中液相通入空气(14.7L/min),慢慢滴加浓硝酸(68%),硝酸用量为淀粉水解产物的 2.5 倍。反应温度控制在 65—70℃,使废气稳速释放。

从反应器排出的废气(气温 32℃ 左右),经导气管和缓冲瓶后(气温降至 19℃ 左右),依次进入水吸收塔和喷淋塔。喷淋塔内填有

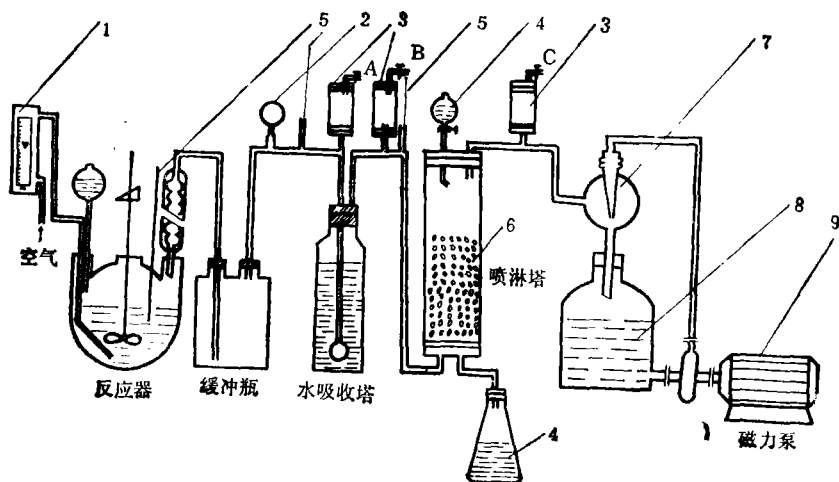


图 1 实验装置示意图

1. 已校正的空气转子流量计 2. 真空压力表 (0—101kPa) 3. 装有无水氯化钙的干燥管 4. 喷淋吸收剂 (稀硝酸) 5. 温度计 A、B、C 废气采样点 6. 活性炭 7. 水抽气泵 8. 20% NaOH 溶液 9. 氟塑料合金磁力泵

活性炭,稀硝酸从塔顶喷下,并循环喷淋。最后,废气经氢氧化钠溶液吸收后排放。

在实验过程中,在图 1 中 A、B、C 处取样分析废气中 NO_x 、 NO_2 浓度。实验结束后,测定水吸收塔和喷淋塔中硝酸浓度,并让反应混合物静置过夜析出草酸晶体,经抽滤、洗涤、烘干,称量草酸重量。

(三) 氮氧化物氧化度的测定

1. NO_x 浓度的测定

按中和滴定法进行^[4],测得 NO_x 浓度单位是 mg/m^3 。按 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 相当 0.487ppm 或 $0.487 \times 10^{-4}\%$ 换算成体积百分比浓度并记为 $[\text{NO}_x]$ 。

2. NO_2 浓度的测定

测定废气中 NO_2 浓度(体积百分数)的采样仪如图 2 所示。实验操作简述为:①两

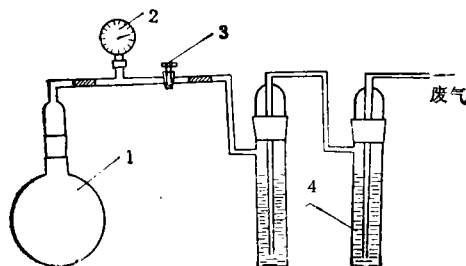
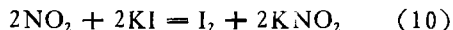


图 2 测定 NO_2 浓度的采样仪

1. 真空采样瓶; 2. 真空压力表(0—101KPa);
3. 真空阀; 4. NO_2 气体吸收瓶

只吸收瓶各加入 30ml 10% 碘化钾溶液;把真空采样瓶减压并记下其真空度 P_1 。然后按图 2 连接好。②把采样仪的进气端与图 1 中采样点连接,进行采样。废气通过吸收瓶发生如下反应:



采样后记下采样瓶内真空度 P_2 和室温 $t(^{\circ}\text{C})$ 。③将吸收瓶里溶液移至碘量瓶,把洗涤吸收瓶的去离子水并入碘量瓶中,加入 1ml 1% 淀粉溶液,然后用标准的硫代硫酸钠溶液滴定,至溶液蓝色褪去为止。记下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度 $P(\text{mol}/\text{L})$ 和所消耗的体积 $V(\text{mL})$ 。反应方程式是:



④废气中 NO_2 体积百分比浓度(记为 $[\text{NO}_2]$)的计算

$$[\text{NO}_2] = \frac{MV \times 0.0224}{V_0 + MV \times 0.0224} \times 100\% \quad (12)$$

式中, 0.0224——1 mL 浓度 1 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液所相当的 NO_2 升数 (S.T.V.)。

V_0 ——通过吸收瓶后的干废气(S.T.P), 单位 L。

$$V_0 = \frac{T_0 V_c (P_1 - P_2)}{P_0 (T_0 + t)} \quad (13)$$

上式中, T_0, P_0 ——273K 和 0.10133mPa

V_c ——采样瓶体积(L)

⑤ NO_x 氧化度的计算,氮氧化物中含 NO_2 的体积百分数叫做氧化度。 NO_x 的氧化度记为 a ,可按下式算得:

$$a = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]} \times 100\% \quad (14)$$

三、实验结果与讨论

(一) NO_x 氧化度与空气流量、机械搅拌的关系

在其它实验条件不变情况下,改变空气流量,于取样点 A(图 1)测定氧化度。实验结果见表 1;硝酸用量及搅拌的影响见表 2。

由表 1 可知,随着通入空气量增大, NO_x 浓度及其氧化度也增大。这是因为通入液相的空气泡被搅拌器破碎成细泡,遍布液相,使液相中许多 NO 氧化成 NO_2 ,一部分 NO_2 溶于液相转化成硝酸,另一部分构成废气,从而提高了 NO_x 的氧化度。

表 2 数据说明:①机械搅拌和通空气两者缺一,均不利于 NO_x 氧化度和草酸产量的提高。②降低硝酸用量对 NO_x 氧化度影响不大,但会使草酸产量明显下降。所以,淀粉水解产物溶液、母液、硝酸三者重量比应采用 1:3.5:2.5。③通入空气使 NO_x 氧化度从 26% 提高到 39%,这有利于水吸收。每次实

表 1 空气流量与 NO_x 氧化度的关系 (反应温度 65℃)

空气流量(L/h)	淀粉水解产物溶液:母液:硝酸 (重量比)	NO _x 浓度		NO _x 的氧化度(%)
		(ppm)	(mg/m ³)	
290	1:3.5:2.5	1496.3	3072.5	32.4
350	1:3.5:2.5	1612.6	3310.1	35.3
470	1:3.5:2.5	1546.7	3176.0	38.0
610	1:3.5:2.5	1562.2	3207.8	38.5
880	1:3.5:2.5	1569.4	3222.6	41.7

表 2 NO_x 氧化度与搅拌、通空气的关系

序号	机械搅拌	向反应液相通空气 (流量 876L/h)	淀粉水解产物溶液:母液:硝酸 (重量比)	NO _x 氧化度 (%)	草酸产量* (g)
1	搅拌	不通空气	1:3.5:2.5	26	37
2	下搅拌	通空气	1:3.5:2.5	32	36
3	搅拌	通空气	1:3.5:2.5	39	38
4	搅拌	通空气	1:3.5:2.3	37	36
5	搅拌	通空气	1:3.5:2.1	38	32

* 淀粉投料量为 38g

表 3 催化剂对 NO_x 喷淋吸收的影响

序号	催化剂	进塔废气			出塔废气			NO _x 吸收率 (%)	NO 转化率(%)
		[NO _x](%)	[NO ₂](%)	a(%)	[NO _x](%)	[NO ₂](%)	a(%)		
1	硅胶	0.114	0.042	36.80	0.049	0.013	26.5	57.0	50.0
2	活性炭	0.107	0.0417	38.97	0.018	0.0088	0.49	83.3	96.0

实验终了时水吸收塔内硝酸浓度可达 13%。

(二) 催化剂对稀硝酸吸收 NO_x 的影响

实验条件: 以 25% 硝酸为喷淋吸收剂, 塔内填有 250mm 高的活性炭(已活化)或硅胶, 喷淋速度为 0.05L/min, 塔内液体温度从室温升至 30—35℃, 废气流量为 876L/h, 实验结果见表 3。

表 3 中 NO_x 吸收率和 NO 转化率分别由公式(15)、(16)求得。

$$\text{NO}_x \text{ 吸收率} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{进}} - [\text{NO}_x]_{\text{出}}}{[\text{NO}_x]_{\text{进}}} \times 100\% \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{NO 转化率} &= \frac{[\text{NO}]_{\text{进}} - [\text{NO}]_{\text{出}}}{[\text{NO}]_{\text{进}}} \times 100\% \\ &= \frac{\{[\text{NO}_x]_{\text{进}} - [\text{NO}_2]_{\text{进}}\} - \{[\text{NO}_x]_{\text{出}} - [\text{NO}_2]_{\text{出}}\}}{[\text{NO}_x]_{\text{进}} - [\text{NO}_2]_{\text{进}}} \times 100\% \quad (16) \end{aligned}$$

表 3 说明: ①在催化剂存在下, 25% 硝酸对 NO_x 和 NO 有较大吸收率, 使 NO_x 氧化度降低。其中活性炭比硅胶更合适, 因为前者比表面较大。②以活性炭为催化剂, 实验终了可得 41% 硝酸。

(三) 活性炭颗粒度对 NO_x 吸收率的影响

实验条件同上, 只是更改喷淋塔内活性炭颗粒度, 实验结果见表 4。

表 4 活性炭颗粒度对 NO_x 吸收率的影响

序号	活性炭颗粒度		NO _x 浓度 (mg/m ³)		NO _x 吸收率 (%)
	(mm)	目数	进口	出口	
1	11.5	2	2345.7	644.9	72.5
2	4.05	5	2168.0	408.8	81.3
3	1.94	10	2439.3	492.7	79.8
4	1.05	20	2274.0	538.9	76.2
5	0.52	40	2519.0	972.0	61.4

由表 4 看出,粒度为 5 至 10 目的活性炭对 NO_x 吸收率最高,可达 79.8—81.3%。粒径太大或太小均使 NO_x 吸收率下降。这是因为活性炭的催化氧化能力取决于其比表面和溶质扩散。粒径太大,比表面较小,所以吸收率较低。粒径太小,比表面较大,但颗粒表面外液态流体雷诺数下降,界面液膜增厚,使吸附质移向活性炭表面(扩散)的阻力增大,同时生成物分子从孔内向外的逆扩散阻力也增大,导致吸收率下降。

(四) 硝酸浓度、液气比对 NO_x 吸收率的影响

1. 硝酸浓度对 NO_x 吸收率的影响

喷淋塔内活性炭粒度为 5~10 目, 250 mm 厚,喷淋液是 10% 至 40% 硝酸, 废气流量 14.7L/min。实验结果见表 5。由表 5 可知,硝酸浓度在 20~30% 时对 NO_x 吸收率最高。这是因为硝酸浓度过大,使反应(6)的平衡向逆方向移动,降低了对 NO_2 的吸收率。硝酸浓度太低会使反应(7)的平衡向左移动,降低对 NO 的吸收率。

表 5 硝酸浓度与 NO_x 吸收率的关系

序号	硝酸浓度 (%)	NO_x 浓度 (mg/m^3)		吸收率 (%)
		进口	出口	
1	10	2332.6	1180.3	49.4
2	20	2314.2	246.0	89.31
3	30	2314.2	339.0	86.1
4	40	2167	848.0	60.37

2. 液气比对 NO_x 吸收率的影响

把喷淋液定为 25% 硝酸,废气流量保持 14.7L/min,其它条件同上,改变喷淋量即改变液气比,导致的吸收率变化见表 6。由表 6 可知,在一定气量下,硝酸喷淋量增大(即液气比增大), NO_x 吸收率也增大,喷淋量太大,吸收率反而下降。这可能是由于液气比太大会造成活性炭表面液膜太厚^[3],在一定程度上阻碍了气体向活性炭表面扩散,同时硝酸在塔内停留时间较短,不能充分溶解

表 6 硝酸喷淋量、液气比与 NO_x 吸收率的关系

序号	硝酸量 (L/min)	气量 (L/min)	液气比 (L/m^3)	NO_x 浓度 (mg/m^3)		NO_x 吸收率 (%)
				进口	出口	
1	0.005	14.7	0.34	2417	740.0	69.4
2	0.015	14.7	1.02	2378	532.7	77.6
3	0.050	14.7	3.40	2451	478.0	80.5
4	0.100	14.7	6.80	2133	785.0	63.2

NO_x 之故。只有适当的喷淋量(液气比)才能造成适当的界面液膜厚度和适当的停留时间,这时既利于反应物向活性炭孔内移动,又利于孔内生成物向外扩散,从而取得较高的吸收率。

(五) 吸收温度对 NO_x 吸收率的影响

实验条件:喷淋量为 0.05L/min,其它同上。由表 7 可知,温度越低,吸收率越高。这是因为低温可提高 NO_x 在硝酸中溶解度,并利于活性炭对 NO_x 的吸附。

表 7 温度对 NO_x 吸收率的影响

序号	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	NO_x 浓度 (mg/m^3)		吸收率 (%)
		进口	出口	
1	8	2134	185.7	91.3
2	15	2456	400.3	83.7
3	23	2317	706.7	69.5

(六) 碱吸收 NO_x

用两个 250ml 洗气瓶(各装 13.55cm 高的 20% NaOH 溶液)做碱吸收瓶。废气经缓冲瓶后通入吸收瓶,实验结果见表 8。由表 8 可知,在搅拌和通足量空气下,20% NaOH 溶液的脱除率最高,可达 60.8%。吸收 NO_x 后得到含有 NaNO_2 、 NaNO_3 和 NaOH 的溶液。此溶液可用浓硝酸中和、氧化,变成 NaNO_3 溶液。此 NaNO_3 溶液可用做生产固体硝酸钾的原料,也可制成固体硝酸钠(每回收 1kg KNO_3 ,不计设备费和人工费,可得利 0.11 元左右)。

表 8 氢氧化钠溶液浓度与 NO_x 脱除率的关系

序 号	机械搅拌	空气量 (L/h)	NaOH溶液浓度 (%)	进口 NO_x		出口 NO_x 浓度 (ppm)	NO_x 脱除率 (%)
				浓度 (ppm)	α (%)		
1	搅拌	0	5	1527.8	22	1152	25.8
2	搅拌	0	15	1433.5	22	1022.2	28.7
3	搅拌	0	20	1475.3	22	922	36.5
4	搅拌	880	20	1569.4	41.7	615.2	60.8

四、结 论

1. 淀粉法生产草酸,以 40% 的淀粉 20% 硫酸溶液水解产物——葡萄糖溶液、母液和 68% 硝酸为原料,它们的重量比为 1:3.5:2.5 最适宜,在搅拌和通入足量空气下,慢慢滴加硝酸,反应温度应控制在 65°C 左右,不得超过 70°C ,1g 食用淀粉可产 1g 草酸。

2. 通入空气不但可提高 NO_x 氧化度而且可提高草酸产率,并有利于水、稀硝酸-活性炭、烧碱对 NO_x 的吸收。

3. 在常压下, NO_x 用水吸收可得 13% 硝酸。用硝酸-活性炭吸收的最佳条件是:20% 硝酸为喷淋剂,喷淋速度为 0.05L/min,以粒径 4.08mm 活性炭(上海 15 号)为催化剂,操作温度从室温至 $30\sim 35^\circ\text{C}$,对 NO_x 的吸收率为 89%,可得 41% 硝酸。用 13% 硝酸作喷淋剂也可得 41% 硝酸,但对 NO_x 吸

收率只有 64% 左右。

4. 淀粉法制草酸产生 NO_x 废气量为 $0.88\text{m}^3/\text{h}$, NO_x 浓度为 1500ppm 左右,经水-硝酸活性炭-碱吸收,总吸收率在 97% 以上,排出气体含 47.5 ppm NO_x ,即每小时排放 0.86g 左右 NO_x ,化工厂排放筒 20m 高,允许排放量为 12kg/h,所以本法净化 NO_x 废气已达标。不经碱吸收, NO_x 排放量也只有 2.13g/h,也可达标。

参 考 文 献

- [1] Deshpande, S.D. et al., *Ind. Eng. chem. prod. Dev.*, 18(1), 69(1982).
- [2] C.И.沃里福科维奇等,普通化学工艺学,第 427 页,化学工业出版社,北京,1959 年。
- [3] 炭系材料学会(日)编,高尚恩等译,活性炭基础与应用,第 418—419、p422、p430 页,中国林业出版社,北京,1959 年。
- [4] 污染源统一监测分析方法编写组,污染源统一监测分析方法(废气部分),第 52 页,中国标准出版社,北京,1983 年。

一种染料废水脱色絮凝剂(PSAM)的制备和效果实验

高宝玉 刘保东 王淑仁

(山东大学环境科学中心,济南 250100)

摘要 制备了一种含有金属离子的聚硅酸脱色絮凝剂(简称 PSAM),试验了它对染料废水的脱色效果及对高岭土悬浊液的去浊效果,并与 PAC 的去浊效果进行了比较。考察了影响 PSAM 絮凝及脱色效果的因素,实验结果表明,pH 在 5.5—10.5 范围内,PSAM 具有良好的去浊效果。PSAM 的两个最佳脱色区,在 pH 为 6~8,和 pH 为 13.0 左右。与 PAC 相比,PSAM 除具有良好的絮凝效果外,还具有良好的脱色效果。

关键词 聚硅酸,脱色絮凝剂,染料废水。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

most probably become an efficient parameter in determining RBC biological film activities.

Key words: rotating biological contractor (RBC), biological film activity, TTC-dehydrogenase activity.

Influence of Coal Size and Pulp Concentration upon Microbial Desulfurization of Coal. Li Lei, Zhang Xing (China University of Mining and Technology, Xuzhou): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

On the basis of experiments, this paper discusses the influence of coal size and pulp concentration upon microbial desulfurization of coal. Experimental results show that the smaller the coal size is, the higher the coal desulfurization rate will be. When the coal size is smaller than 0.054mm (coal pulp concentration is 10%), 44.1% of the sulfur in the coal can be removed in 12 days, thus reducing the total sulfur content of the coal from 2.55% to 1.425%. The optimum pulp concentration for coal desulfurization is 10%. Under this condition (coal size is 0.073—0.088mm), the microorganism can remove about 38.9% of the sulfur in the coal in 12 days, thus reducing the total sulfur content of the coal from 2.55% to 1.558%.

Key words: coal pulp concentration, coal desulfurization, Microbial desulfurization of coal.

Research of Ferrite Coating on Neutralization Precipitation Sludge. Tu Pingguan (Dept. of Biology, Tsinghua University, P. R. China), H. Abe (NEC Environmental Engineering Co., Japan), Y. Tamaura (Dept. of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan): Chin. J. Environ. Sci. 13 (1), 1992, PP.

The method of ferrite coating on neutralization precipitation sludge (NPS) was studied. Ferrite coating on NPS is influenced by various elements, such as total amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adding reaction temperature, pH value, air velocity, oxidation—reduction potential and frequency of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added. Low amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ added makes the results of coating worse. High reaction temperature is detrimental to the localization of Mn. However low reaction temperature is unfavourable for the coating of Cd, Cu and Zn. Low air velocity results in slow reaction rate which is not beneficial to coating. The coating reaction would be difficult to control at pH lower than 9. ORP has little influence on coating for the experimental conditions. The higher the frequency of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ addition is, the better the results of coating would be. In this experiment, complete ferrite film was found to be formed on the surface of small NPS particles. Through this kind of disposal process, heavy metal ions will no longer leach out from NPS under weak acidic conditions.

Key words: ferrite coating, heavy metal ions, neutralization precipitation sludge.

An Investigation of Noise Sources and Me-

asure of Noise Control in the City Underground Buildings. Chen Yanxun. (Chongqing Institute of Architecture and Engineering, Chongqing): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

This paper presents some measurement data on the noise sources in the underground buildings, including blower rooms, pump rooms and generator rooms of diesel engine, discusses requirements of sound environment in different city underground buildings, and gives an analysis on the measurement data of underground constructions of air sound insulation.

Key words: underground building, noise source, noise control, sound insulation.

The Application of Linear-Schematic Method to the Analysis of Watermass Tracing Experiment Data in River. Guo Jianqing. (Farmland Irrigation Research Institute of MWR): Chin. J. Environ. Sci. 13(1), 1992, PP.

A linear equation can be deduced by changing, properly, the analytic representation reflecting the variation of tracer's concentration in water mass tracing experiment under the condition that the first-order reaction rate constant (K_1) is not equal to zero. Only the original observed data are included in the independent and dependent variables of the equation and three parameters (K_1 , D , U) are included in the linear constant. Thus, after knowing two constants by using linear-schematic method or linear-regression method, the other parameters can be obtained if either K_1 or U is known.

Key words: Water mass tracing, linear schematic analysis.

A New Method for the Treatment of NO_x Containing Waste Gas. Yu Longxing (Department of Chemical Engineering, Shanghai Second Polytechnic University): Chin. J. Environ. Sci., 13 (1), 1992, pp.

In this article, a new method for treating NO_x containing waste gas generated from the process of oxalic acid production by starch method is introduced. Firstly, the oxidative extent of NO_x gas is raised using air as oxidant. Then it is absorbed with water and 13% dilute nitric acid is formed. Secondly, the acid is used as an absorbent which is repeatedly sprayed over the NO_x containing waste gas under the presence of catalyst, thus resulting in 41% nitric acid. The acid can be recovered as a material for the production of oxalic acid with "starch method". Through discussions on the factors which influence the effect of absorbent spray, such as temperature and concentration of the spraying absorbent, the velocity of spray, and the variety and the sizes of the particles of the catalysts, the optimum conditions of the process are defined.

Key words: NO_x waste gas, absorption of NO_x gas.