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)	a (%)		
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℃ 左右，不得超过 70℃，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 30～35℃，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 0.88m^3/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] С.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，高尚愚等译，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。

收稿日期：1991 年 3 月 5 日

活性二氧化硅（即一种特殊形式的聚硅酸），由于来源广、价格便宜，在水质净化处理中广泛用作助凝剂．活性二氧化硅由于极易胶凝，不易贮存．据文献报道，硅酸的胶凝速度与 pH 密切相关[1]．向具有一定聚合度的聚硅酸溶液中加入一定量的二价或三价金属离子，金属离子和聚硅酸分子中的氧形成配位键[2,3]，可阻止聚硅酸的进一步聚合，延长聚硅酸的胶凝时间，且制备的活性二氧化硅其絮凝效果大大提高[4]．本文在上述文献的基础上，制备了含有数种金属离子的聚硅酸（简称 PSAM），试验了它对活性染料、分散染料、酸性染料及印染废水的脱色效果，比较了 PSAM 与 PAC 对高岭土悬浊液的絮凝效果．实验结果表明，PSAM 不但具有良好的絮凝效果和脱色效果，并且具有良好的贮存稳定性．

一、实 验 部 分

1. 主要仪器

J6-1A 搅拌机，ZD-1 型浊度计，722 型光栅分光光度计，SPM-10 pH 计，节能 COD 恒温加热器．

2. 药剂

市售聚合氯化铝（PAC），含 Al_2O_3 30% 左右；模数（M）为 3.20 的硅酸钠；其他试剂均为 AR 级．

3. PSAM 的制备

取一定量的硅酸钠用自来水稀释到一定浓度，加稀硫酸调 pH 值，放置一定时间使硅酸聚合，加入一定量的二价和三价金属离子，调 pH 值，陈化一定时间得 PSAM．

4. 脱色实验方法

于浓度为 100mg/L 的 500ml 染料溶液中加入一定量的 PSAM，在转速为 120r/min．下搅拌 1—2min，在 60r/min 下搅拌 7min，静止 10min，从上部取部分溶液离心 5min，上清液用 722 型光栅分光光度计在各个染料的最大吸收波长下测吸光度 A，蒸馏水作参比，计算脱色率．

对于实际印染水样，色度以稀释倍数法表示．

5. 絮凝实验方法

用高岭土和自来水配制浊度为 235 度的模拟水样．于 500ml 模拟水样中，加入一定量的絮凝剂，在转速为 120 r/min 下搅拌 2 min，在转速为 60r/min 下搅拌 7min，静置沉降 10min，于上清液表层 1—2cm 处吸取上清液，采用 ZD-1 型浊度计测定浊度．标准浊度采用"标准胱"浊度单位．

对于实际水样，采用重铬酸钾法测定 COD．

二、实验结果与讨论

（一）pH 值对 PSAM 絮凝除浊效果的影响

实验时 PSAM 的投量以有效浓度计为 6 mg/L，结果见图 1．图 1 表明，PSAM 适用的 pH 值范围较宽，pH 在 5.5—10.5 范围内都具有良好的絮凝效果．

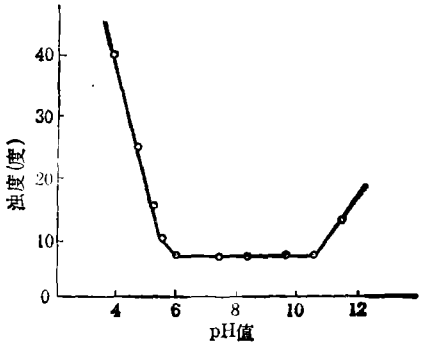

图 1　pH 值对絮凝效果的影响

（二）PSAM 与 PAC 除浊效果比较

1. 用量对除浊效果的影响

在 pH为 7.80 的条件下进行实验，PSAM 用量以有效浓度计，PAC 用量以 Al 计（若无指明，以下实验 pH 值、絮凝剂的计量方法都不变）．实验结果示于图 2 中．结果表明，PSAM 和 PAC 一样具有良好的去浊性能，因向聚硅酸溶液中加入金属离子后其电荷中

和能力大大增强、以及聚硅酸大分子对胶粒具有良好的吸附架桥作用[4].

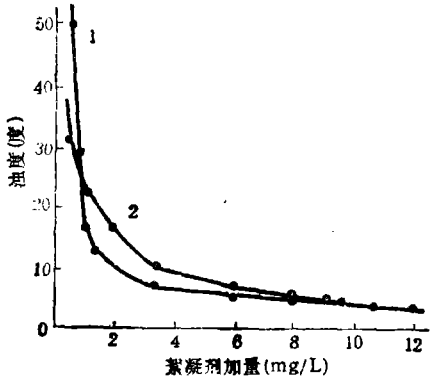

图 2 絮凝剂用量对絮凝效果的影响
1.PSAM 2.PAC

从图 2 看出，在 PAC 与 PSAM 投加浓度都为 9mg/L 时，两者具有相同的除浊效果，处理液剩余浊度为 4.5 度. 投加 9mg/L 的 PAC，处理 1m³ 水的费用为 0.12 元，投加 9mg/L 的 PSAM，处理 1m³ 水的费用为 0.11 元. 这表明，在达到同样除浊效果的情况下，二者的使用费用相差无几.

2.PSAM 与 PAC 沉降性能比较

PSAM 和 PAC 的投量都为 9mg/L，实验结果见图 3. 图 3 结果表明，PSAM 和 PAC 的沉降性能没有明显差别，PSAM 稍优于 PAC. 实验中发现，用 PSAM 处理水样时，生成的絮体大，下沉速度亦快.

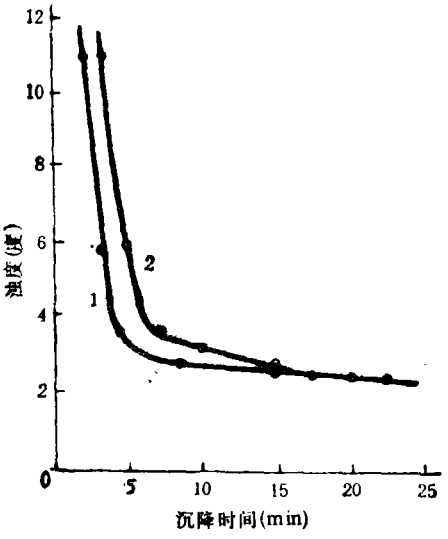

图 3 沉降时间与上清液浊度的关系
1.PSAM 2.PAC

(三) PSAM 的脱色效果

为了考察 PSAM 对不同类型染料的脱色效果，配制浓度为 100mg/L 的单一染料水样，以排除实际水样中其它组分对脱色效果的干扰. 实验时，在每个染料水样的最大

表 1 不同 pH 值下 PSAM 对染料废液的脱色率(%)

pH 值	活性嫩黄 K-4G	活性艳红 K-2BP	活性红 KE-3B	活性紫 K-3R	活性翠蓝 K-GL	分散艳黄 SE-6EFL	分散蓝 S-BL	分散红紫 P-R	酸性深蓝
4.5	25.2	2.65	12.3	12.5	52.93	26.2	58.2	43.5	63.5
5.0	36.0	5.12	45.6	48.2	78.7	62.8	78.2	68.5	83.2
6.0	54.8	6.28	95.3	96.4	98.1	94.3	91.9	97.1	91.3
7.0	75.2	8.27	96.0	96.8	98.5	98.0	95.2	97.2	95.8
8.0	87.0	8.52	96.7	95.7	98.3	98.1	98.5	97.4	90.0
9.0	74.6	8.22	80.2	90.1	88.0	97.3	70.2	87.2	78.1
10.0	64.0	5.22	70.4	80.5	85.2	96.2	55.1	85.0	66.5
11.0	9.99	5.08	58.6	76.2	68.5	91.0	58.2	90.2	89.5
12.0	50.3	34.3	40.5	86.7	92.1	88.3	90.1	93.5	94.3
13.0	74.6	72.3	99.3	93.5	98.5	98.6	99.3	97.2	96.8
13.5	67.4	59.2	90.5	80.3	95.0	96.2	92.0	92.3	90.1
波长 λ (nm)	380	550	510	544	600	440	680	558	558
PSAM加量 (mg/L)	80	80	65	80	50	30	15	30	30

表 2　PSAM 加量对脱色率(%)的影响

染料 / PSAM 加量(mg/L)	活性嫩黄 K-4G	活性艳红 K-2BP	活性红 KE-3B	活性紫 K-3R	活性翠蓝 K-GL	分散艳黄 SE-6GFL	分散蓝 S-BL	分散红紫 P-R	酸性深蓝
15				12.3	2.1	26.5	91.9	32.8	15.0
30	24.4	55.5	69.4	41.7	84.1	98.2	99.5	97.4	89.9
45	52.1	60.1	80.8	75.5	96.0	98.8	99.6	99.5	95.5
60	60.5	65.8	96.1	85.0	97.5	97.4	100	99.9	95.9
75	82.0	68.2	97.2	92.5	98.2	98.5	100	99.8	98.8
90	95.1	76.3	99.1	96.9	99.1	99.9		99.9	99.0
105	95.8	76.5	98.7	98.0	100	98.3		100	98.5
120	96.7	76.8	99.1	98.3					
150	94.8	80.0	98.5	98.5					
180	93.0	83.3							

吸收波长处测定水样处理前后的吸光度.

1.pH值对脱色效果的影响

介质 pH 值对染料分子的结构有一定影响,染料的吸光度在不同 pH 值下不同,所以实验时于每个 pH 值下分别测定水样处理前后的吸光度，以消除 pH 值的变化对实验结果的影响. pH 值对 PSAM 的脱色效果的影响见表 1.

表 1 结果表明,PSAM 对活性染料、分散染料、酸性染料都具有两个最佳脱色区: 一是 pH 值在 6—8 左右;另一是 pH 值在 13 左右(对于活性艳红 K-2BP，后一脱色区的脱色效果远远大于前一脱色区的效果). PSAM 之所以具有两个脱色区,原因是 PSAM 含数种金属离子，不同的金属离子在不同 pH 值下其水解形态不同，不同的水解形态导致不同的脱色效果.

2.PSAM 加量对脱色效果的影响

除活性艳红 K-2BP 水样是在 pH 为 13.0 条件下进行实验外，其它染料水样都是在 pH 为 7.80 的条件下进行的. 测定各染料水样吸光度的波长同前，实验结果见表 2. 表 2 表明,对于活性染料,除 K-2BP 的脱色效果较差外(PSAM 投量为 150mg/L 时,脱色率达80%),当 PSAM 加量为 90mg/L 时，脱色率都达 95%以上. 甚至达 100%. 对于分散染料和酸性染料，脱色效果更佳，在 PSAM 加量为 45mg/L 时,脱色率可达 95% 以上，有的甚至达 100%. PSAM 具有良好的脱色效果,可能是 PSAM 中的金属离子能与含—SO_3H,—OH,—COOH,—PO_3H 等基团的染料化合物起反应,生成稳定的螯合物，生成的螯合物借助于聚硅酸大分子的吸附架桥作用从水中分离出来.

(四) PSAM 的贮存稳定性

在 20℃ 左右环境中,不加金属离子的聚硅酸溶液放置几天就成胶冻，而加入金属离子的 PSAM 溶液放置 2—3 个月后仍为溶液. 这说明了向聚硅酸溶液中加入金属离子后，由于金属离子能和硅酸分子中的氧形成配位键[2,3],阻止了聚硅酸的进一步聚合，大大延长了聚硅酸的胶凝时间. 另外，初步实验发现，新制备的 PSAM 和放置 1 个月左右的 PSAM 的除浊能力和脱色效果无明显差别.

(五) PSAM 处理工业废水的初步效果

水样采用山东即墨针织厂废水,济南第二和第三印染厂废水混合水样，该水样含有阳离子红 X-GRL，阳离子红 FG,活性嫩黄 K-4G,活性红 KE-3B，硫化绿色染料及各种助剂等,色度高达 450 倍,COD 达 627.8mg/L. 实验结果见表 3.

表 3 结果表明，对于含有多种染料和助

表3 处理工业废水的效果

药剂浓度* (mg/L)	COD(mg/L)			色 度 (倍)		
	处理前	处理后	去除率 (%)	处理前	处理后	去除率 (%)
PSAM(100)	627.8	466.8	25.6	450	120	73.3
PSAM(150)	627.8	408.5	34.9	450	80	82.2
PAC(100)	627.8	466.8	25.6	450	220	51.1
PAC(150)	627.8	408.5	34.9	450	200	55.6

* 以有效浓度计.

剂的工业废水，PSAM 仍具有较好的脱色效果，并且具有和 PAC 相同的 COD 去除能力.

三、结 论

1.PSAM 是一种同时具有絮凝和脱色效果的新型无机高分子絮凝剂，具有良好的去浊能力，在 pH 为 5.5—10.5 范围内絮凝效果最佳.

2.PSAM 具有两个最佳脱色区，一是 pH 大约在 6—8 范围内，另一是 pH 为 13.0 左右.

3.PSAM 具有良好的贮存稳定性.

参 考 文 献

[1] Hasegawa, T. et al., *Proceedings of International Conference on Water & Wastewater*, pp.63—68, Academic Peridical 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] 高宝玉等，环境科学，11(5),37(1990).

净化含氮有机污染物的催化剂及工艺*

袁贤鑫 罗孟飞 陈 敏 马洛娅 金松寿

（杭州大学化学系，杭州）

摘要 介绍了两种催化剂 PCN-1，PCN-2 型对含氮有机物如 N，N-二甲基甲酰胺 (DMF)、正丁胺、环己胺、苯胺、硝基苯等深度氧化的活性及控 NO_x 能力. 实验结果表明，由 PCN-1、PCN 构成的双催化剂处理 DMF 或 DMF 与甲苯、DMF 与甲乙酮的混合蒸气，其氧化活性和控 NO_x 能力比单一催化剂为好. 在 240—300℃ 温度范围即可完全氧化，控 NO_x 率达 98%以上，净化气无色无臭. 本工艺可用于 PU 合成革生产线烘道排气的净化处理.

关键词 催化剂；含氮有机物

用催化燃烧法净化有机废气，可获得良好的效果，国内外已有许多报道[1-3]，但到目前为止，该法仅在烃类及含氧有机衍生物的处理方面比较成功. 有机废气中含氮有机物占有相当大的比例，涉及到染料、制药、塑料、皮革、鱼类加工等行业. 此类废气臭味严重，有些毒性很大，故应净化处理后再排放.

含氮有机物中氮的存在形式以 $-NH_2$、$>NH$、$-CN$、$-NO_2$ 等居多. 烃基（烷基或芳基）可深度氧化成 CO_2、H_2O 等无毒物质排放. 但胺基的氧化则有两种可能，即变成 N_2 分子或深度氧化成 NO_x 分子. 作为废气净化的要求，希望有控制地氧化到 N_2 分子，阻止 NO_x 的生成，以防产生二次污染. 目前国内外常用的燃烧催化剂一般活性较高，对有机氮的氧化，基本上都转变成 NO_x，需作二次处理，增加了投资和运转费用. 笔者以天然沸石为担体，分别以铁、铜、锰等过渡金属氧化物及钯、铂等贵金属为主要活性

* 国家自然科学基金资助项目.

收稿日期：1991 年 5 月 12 日

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

PSAM-A New Decolorizing Flocculant for Dyeing Wastewater. Gao Baoyu, Liu Baodong, Wang Shuren (Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan): Chin. J. Environ.Sci. 13(1), 1992, PP.

A new type of decolorizing flocculant, polysilicic acid containing metal ions (PSAM) was prepared. The properties and effectiveness of PSAM for wastewater treatment were studied and compared with those of PAC. Factors, affecting decoloration and flocculation were examined. Experimental results show that pH value has great influence on the flocculating and decolorizing effect of PSAM. PSAM gives good effect in turbidity removal at *pH 5.5—10.5*. The best decolorizing effect of PSAM was observed at pH 6—8 and 13. Compared with PAC, PSAM gives not only good flocculation effect but also good result in color removal.

Key words: polysilicic acid containing metal ions, inorganic polymer decolorizing flocculant, decoloration, flocculation.

Catalysts and Process for the Elimination of Organic Nitrogen Pollutants. Yuan Xianxin, Luo Mengfei, Chen Min, Ma Luoya, Jin Songshou (Dept. of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, pp.

Deep oxidation of volatile organic nitrogen pollutants such as N-dimethylformamide (DMF) and butylamine could be achieved under the catalysis of PCN-1 and PCN-2. The activtiy of the two catalysts were studied. Experiment results show that the effect of a double bed composed of PCN-1 and PCN-2 is better than any single catalyst bed for purifying DMF or the mixed vapors of DMF with toluene or methylethylacetone. The vapors could be completly oxidized and basically no NO_x came out at working temperature ranging from 240 to 300°C. The purified stream was esentially odourless and colourless This technology proved to be suitable for the purification of exhaust gas in the process of producing PU synthetic leather.

Key words: organic nitrogen compounds, purification of organic nitrogen vapour,double catalyst bed.

An Approach to Regional Comprehensive Environmental Risk Assessment in an Oilfield. Yang Xiaosong, Wang Huadong, Ning Datong (Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University): Chin. J. Environ. Sci.,13(1), 1992,PP.

The major interest of Environmental Risk Assessment (ERA) lies in the uncertainty of accidental occurance in the environment. This paper aims at making trial approach on comprehensive ERA in a regional limits. The authors advanced some relevant concept, procedure and method of regional ERA. Furthermore, the Panjin Oil Field was taken as an example for regional integrated study on ERA, and encouraging results have been acquired.

Key words: regional environment, environmental risk assessment; risk management.

A Study on the Reasons of the Low Flourine Content in Groundwater in Southeast China. Chen Jingsheng, Yin song, Zhang Chaosheng (Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

Total flourine content and water extractable flourine content in zonal soils developed on granite from northeast China, north China, middle China and south-east China were compared, and the adsorption capacity for flourine anion of these soils were studied. The total flourine content in soils decreases from north to south, with the lowest in lateritic soil and laterite, and the water extractable flourine content varies in the same way. Adsorption experiment results show that in the eastern part of China, adsorption capacity of soils for flourine anion increases successively from brown soil, yellow soil to red soil and laterite. Considering from the viewpoint of geochemistry, the reason for low flourine content in water resources in south-east China lies on: (1) the heavy leaching of flourine during the process of the weathering of granite into soils. (2) the high hydroxyl content of the soils in southeast China resulting in high exchange capacities for flourine anion.

Key words: flouring in soil, flourine anion, soil adsorption capacity.

Relationship between Sulfur Content in Plants and Atmospheric SO_2 Concentration in Nanjing City and Its Application in Assessment of Air Pollution. Jiang Jinrong, Xu Yigang (Nanjing Institute of Environmental Science, NEPA), Shi Lei, Xu Jianhua (Nanjing Municipal Environmental Monitoring Station), Ye Jiahe, Tang Houdai (Environmental Monitoring Station of Nanjing Chemical Industry Company): Chin. J. Environ. Sci., 13(1), 1992, PP.

Plane tree (Platanus orientalis) and glossy priver were chosen to monitor SO_2 pollution in 29 sites selected from 14 locations in general air polluted areas and 15 locations in heavy industrial polluted areas in Nanjing city. The leaves of the plants and air samples in the sites were collected and analyzed for sulfur. Analytical results show that sulfur contents in the leaves of plants were closely related to SO_2 concentrations in the air. It is concluded that under general air pollution, linear regression function can be used to properly estimate SO_2 concentrations in the air and to assess air pollution level. However under conditions of serious or very serious air pollution, exponential regression function can be used in the proper estimation of SO_2 concentrations in the air and assessment of air pollution level.