

图 3 混合物 A、B 的分离过程

三、结 论

1. 从本研究的结果看, 利用新型的膜分离技术把大气量、低浓度的含苯废气浓缩成高浓度、小气量(浓缩比可达 10—20 倍)的废气, 然后再用催化燃烧或其它方法给予处理或回收。

2. 本研究结果对于处理量在 $10^3 \text{ m}^3/\text{hr}$ 左右的含苯废气较适用。当处理量特大时可考虑用中空纤维式硅橡胶膜组件, 目前国内已有能力生产, 但质量尚不够稳定, 但还要做进一步试验。

3. 从实验结果看, 分离因子与膜分离管内气体流速有关。从模拟放大考虑, 将 α 与

Re 进行了关联, 以便在放大设计时根据净化要求、风机的压头、材料的使用寿命等因素选择适当的流速, 由此种关系求得相应的 α 值后, 计算所需的分离器尺寸。

4. 从膜分离的原理来看, 膜的厚度越小越好, 但这要从渗透速率和膜的使用寿命、制造成本等多种因素综合考虑。

5. 虽然苯类蒸汽对硅橡胶有些溶胀, 但因含量很低, 从实验情况看, 溶胀并不严重。

参 考 文 献

- [1] 姚恕, 郑连英, 环境工程 (1), 29(1987).
- [2] 姚恕等, 环境科学, 8(5), 16(1987).
- [3] 中恒正幸著, 许景文等译, 膜学入门, 上海科技文献出版社, 第 147—180 页, 1983 年.
- [4] 王学松, 化工进展, (1), 9(1985).
- [5] 谭天恩等, 化工原理(上册), 第 228 页, 化学工业出版社, 北京, 1984 年.
- [6] Matson, S. L., Chem. Eng. Sci., (4), 503 (1983).
- [7] Shimizu, H., J. Membrane Sci., (17), 219 (1984).
- [8] Hens, J. M. S. et al., J. Membrane Sci., (8), 233 (1981).

(收稿日期 1990 年 2 月 25 日)

PVA 纤维处理高浓度酚醛废水的研究

颜秋兰

吴敦虎

(中国科学院长春地理研究所) (大连铁道学院)

摘要 研究了在处理高浓度酚醛废水时用 PVA 纤维吸附苯酚和甲醛的效率及影响因素; PVA 纤维的用量(穿透点的确定), 废水 pH 值, 接触时间影响等。实验证明 PVA 纤维去除苯酚效果显著, 去除率 98% 以上。对甲醛的去除率不够理想。同时研究了 PVA 纤维处理废水时的再生、使用寿命和二级吸附效果等。采用碱洗法效率达 99% 以上。经 61 次疲劳试验吸附效率不变, 机械强度大, 不出现粉尘, 可多次重复使用。二级吸附后出水浓度苯酚为 0.3 mg/L , 低于排放标准。

关键词 酚醛废水; PVA 纤维; 吸附。

目前国内外对酚醛废水的治理方法有萃取法, 吸附法和其它物理、化学和生物法等。近年来我们发现 PVA 纤维是一种高效的吸附剂。用它对某化工厂的高浓度酚醛废水进

行了实验研究。实验结果表明对废水中的甲醛吸附效果不够好, 但对苯酚的去除率为 98% 以上, 已取得理想结果。

本文探讨了一种处理酚醛废水的工艺流

程和操作方法。

一、PVA 纤维的特性

PVA 纤维吸附剂是日本专利品,它已用在处理电缆站废水,海水淡化及提取铀等生产中。其优点是具有高孔隙率,高比表面积,吸附容量大,机械强度高,再生损耗小,易加工或编织成各种形状的吸附体,易燃烧处理掉。是一种非极性的纤维状固体吸附剂,几乎不吸附水,在废水处理中可以广为应用。

PVA 纤维在国内已有生产,货源充足。

二、实验方法

PVA 纤维处理酚醛废水实验分两步进行。先进行去除苯酚和甲醛的条件试验。再进行反复的吸附-解吸试验。吸附反应是在玻璃吸附柱内进行。共做疲劳试验 61 次。

选用某化工厂的生产废水做为处理对

象,该废水含苯酚 3.9%, 甲醛 3.2—4.4%。PVA 纤维为长条纤维状固体,将它剪成一寸长小条,装入玻璃滴定管中,压实使其成一个吸附柱,即可使用。

在探索试验中,首先 PVA 纤维必须经过预处理(活化)。每次根据试验需要选用一定量 PVA 纤维和废水,在不同流速和接触时间等条件下进行。求得最佳吸附和洗脱条件后再进行 PVA 纤维使用寿命试验。

苯酚和甲醛的浓度用色-质联机测定。

三、实验结果

(一) PVA 纤维的工作吸附量

PVA 纤维的工作吸附量是指一定量的 PVA 纤维能吸附废水的最佳量。将 250ml 废水分 5 次注入一根装有 7.5g PVA 纤维柱中,分别对每次出水样品进行测试,其结果如表 1。

表 1 PVA 纤维工作吸附量

编 号	废水量 (ml)	苯 酚 (%)		甲 醛 (%)	
		出水浓度	吸附率	出水浓度	吸附率
1	50	0.004	99.00	1.7	61.34
2	50	0.0009	99.80	3.4	22.73
3	50	2.000	50.00	3.7	15.91
4	50	4.000	0	2.6	40.91
5	50	4.200	0	3.3	25.00

表 1 表明废水吸附量在 100ml 时,苯酚吸附效果最好,对甲醛的吸附效果较差。

PVA 纤维吸附柱穿透曲线如图 1。B 点为穿透点,该点处理水量为 100ml,出水苯酚浓度最低。越过该穿透点,出水苯酚浓度急剧增大,待处理水量增到 200ml 和 250ml 时,出水苯酚浓度均大于原废水的浓度。

由表 1 和图 1 可以求得 PVA 纤维用量为 75g 时可以处理废水 100ml 且对苯酚的吸附量最高。

(二) PVA 纤维吸附酚醛时所需酸碱条件

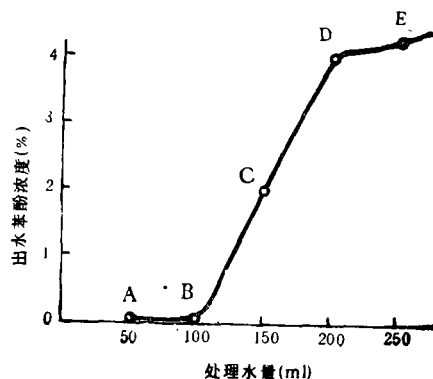


图 1 PVA 纤维吸附柱穿透曲线

为了研究 PVA 纤维吸附苯酚、甲醛时的最佳酸碱条件,将该厂酚醛废水原 pH 值 1.5—2,调整为 4.5 和 7.5。用上述三种不同 pH 值的酚醛废水,分别进行吸附试验,其结果如表 2。PVA 纤维在强酸性条件下吸附苯酚效果最佳。因为酚类是有机弱酸,以分子

形式吸附于 PVA 纤维上。如果加碱使其变为弱碱,苯酚形成酚钠而易溶于水。因此在碱性条件下 PVA 纤维吸附苯酚稍差。表 2 还表明,废水 pH 值对 PVA 纤维吸附甲醛的效率影响不大。

表 2 废水不同 pH 值对 PVA 纤维吸附性能的影响

废水 pH 值	苯 酚 (%)		甲 醛 (%)	
	出水浓度	吸附率	出水浓度	吸附率
1.5—2	0.060	98.46	2.704	60.10
1.5—2	0.067	98.28	2.380	45.90
4.5	0.104	97.33	/	/
4.5	0.124	96.82	2.455	44.20
7.5	0.121	96.90	1.874	57.41
7.5	0.081	97.85	1.958	55.50

(三) PVA 纤维吸附接触时间

接触时间是一定量 PVA 纤维吸附废水中的苯酚、甲醛等有害物质,使原来浓度降至允许浓度所需时间。在理论上它应是最小时

间。使用一根装有 5g PVA 纤维的吸附柱,分别用 50ml 废水在 3min、6min、10min 和 15min 4 种接触时间内进行试验,其吸附结果见表 3。

表 3 PVA 纤维吸附接触时间试验结果

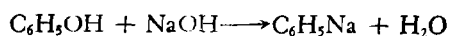
废水量 (ml)	PVA 纤维量 (g)	接触时间 (min)	苯 酚 (%)		甲 醛 (%)	
			出水浓度	吸附率	出水浓度	吸附率
50	5	3	0.002	99.95	1.619	63.20
50	5	6	0.016	99.50	1.411	66.11
50	5	10	0.020	99.38	1.536	65.01
50	5	15	0.035	98.90	/	/

表 3 表明,PVA 纤维处理酚醛废水时对苯酚的吸附量随着接触时间延长而减少。在较短的时间内 PVA 纤维吸附苯酚效果最好。接触时间长短对甲醛的吸附率无影响。

(四) PVA 纤维的洗脱(再生)

PVA 纤维在吸附过程中饱和而失效时必须洗脱(再生)。PVA 纤维的重复使用具有重要经济意义,理想的再生方法既能恢复 PVA 纤维的吸附能力,又能使吸附质不被破坏而除去,从而回收有价值的物质。我们采

用碱洗再生法,因为该废水中的酚醛是有机弱酸,以分子形式吸附在 PVA 纤维上。用碱液洗涤酚醛会离子化,离子化合物有强烈的亲水性而迅速进入水溶液中。如酚与碱生成酚盐(反应式如下),生成的酚盐可以回收酚和碱。



用 4% 和 8% 的 NaOH 溶液各 25ml,以正常水流方向从 PVA 纤维吸附柱顶部向下冲洗,冲洗时间保持 8—10min 其洗脱结

果见表 4。

表 4 PVA 纤维洗脱试验结果

洗脱液浓度(%)	洗脱出水浓度(%)	
	苯酚	甲醛
4	8.801	1.210
4	9.106	1.058
4	8.733	1.44
8	6.284	1.324

表 4 表明,洗脱液 NaOH 浓度为 4% 时,洗脱出水苯酚浓度平均为 8.8%,最大可达 9.1%,可见被 PVA 纤维吸附的苯酚全部洗

脱。洗脱液 NaOH 浓度为 8% 时,出水苯酚浓度反而低。因此,选用 4% 的 NaOH 洗脱液效果较佳。对甲醛的洗脱也有类似情况。

(五) PVA 纤维的二级吸附

PVA 纤维处理高浓度的酚醛废水,经一级吸附,对苯酚的吸附率虽然可达 98—99%,但过滤水仍超过国家排放标准,甲醛吸附率又比较低。为进一步有效降低苯酚和甲醛浓度,我们用 PVA 纤维进行了二级吸附试验。将 50ml 废水通过装有 5g PVA 纤维的吸附柱进行第一次吸附反应;其过滤液再经过装有 5g PVA 纤维的另一个吸附柱进行第二次吸附反应。第二次吸附的出水浓度苯酚和甲醛均有降低,见表 5。

表 5 PVA 纤维二级吸附效果

种类	项 目	第一级吸附	第二级吸附
苯酚	出水浓度(%)	0.063	0.000029
	吸附率(%)	98.38	99.99
甲醛	出水浓度(%)	2.542	1.755
	吸附率(%)	42.23	60.11

表 6 PVA 纤维吸附疲劳试验

种类	项目 \ 次	3	12	16	27	32	43	52	61
苯酚	出水浓度(%)	0.060	0.076	0.061	0.042	0.002	0.094	0.039	0.050
	吸附率(%)	98.46	99.05	98.44	98.92	99.96	97.60	99.00	98.5
甲醛	出水浓度(%)	2.458	2.771	2.889	2.699	2.671	1.899	2.571	2.721
	吸附率(%)	44.32	37.02	34.34	38.66	39.30	56.84	41.56	38.16

表 5 表明废水经二级吸附后,出水浓度苯酚大幅度降低,相当于 0.3mg/L。甲醛浓度也有降低。

(六) PVA 纤维的使用寿命(疲劳试验)

PVA 纤维的使用寿命是降低废水处理成本的一个关键因素。PVA 纤维使用寿命试验的操作有三个基本过程:吸附、洗脱和

冲洗。我们用一个装有 5g PVA 纤维的吸附柱,每次加 50ml 废水,在 10min 内进行吸附后,用 25ml 4% 的 NaOH 溶液进行洗脱,洗脱时间为 15min。按上述操作条件连续进行了 61 次吸附试验。吸附柱中的 PVA 纤维吸附性能没有降低,化学性能稳定,机械强度仍然很大,不出现粉尘。PVA 纤

维吸附疲劳试验过程中,以间隔次数抽样进行分析测试,其结果列表 6。

从表 6 可以看出,经过 61 次疲劳试验,PVA 纤维吸附苯酚效果仍然不变,吸附率均在 98% 以上。PVA 纤维对甲醛吸附效果虽然不够理想,但在 61 次疲劳试验中,对甲醛的吸附效率也变化不大,均保持在 40% 左右。

四、PVA 纤维处理高浓度酚醛废水工艺系统探讨

对于高浓度的酚醛废水应该考虑回收利用。根据前面所做条件试验,我们设计了一种处理系统及操作方法,以此做为实际废水处理的 设计方案。

1. 废水处理的工艺流程(见图 2)

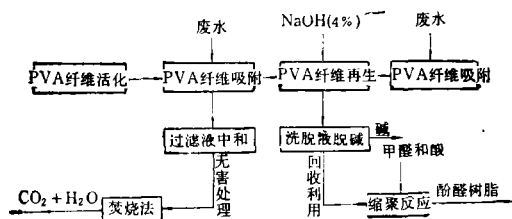


图 2 工艺流程示意图

2. 主要工艺操作说明

PVA 纤维必须经过活化,才能用于吸附反应。其方法是用正洗法向装有 PVA 纤维的吸附柱中注入净水,冲洗 2—3 次,除去纤维中的细小杂质。之后注入浓度 4% 的 NaOH 溶液浸泡 6 小时,最后用净水冲洗几次,直到吸附柱流出的水至中性为止,活化工作即完成。

废水经 PVA 纤维过滤(吸附反应)后,过滤液中苯酚和甲醛浓度仍然超过排放标准,需要进行二级处理。如果工厂日产废水量在 10t 以内,我们认为可用喷射雾化燃烧法利用工业锅炉的热能进行无害处理。

PVA 纤维再生时所产生的洗脱液,含有酚钠、甲醛、和碱可以将碱分离出来重复使用。

洗脱液含较高浓度的苯酚(8.8% 以上)和少量甲醛,可以按一定比例加入甲醛和少量酸,在反应釜内,用缩聚法合成酚醛树脂。

五、结 论

1. PVA 纤维能有效地吸附高浓度酚醛废水中的苯酚,吸附率 98% 以上。甲醛为易溶解物,故吸附效果较差,吸附率为 40% 左右。因此我们认为用 PVA 纤维处理含酚废水较为理想。

2. 用 PVA 纤维对废水进行二级吸附,苯酚去除率高达 99.99%。出水浓度为 0.3 mg/L。低于国家排放标准(0.5mg/L),但出水甲醛浓度仍然超标。

3. PVA 纤维吸附酚醛易洗脱,再生和使用寿命长。NaOH 溶液的最佳洗脱浓度为 4%。经 61 次疲劳试验,吸附率没有降低。机械性能仍然很好,不出现粉尘。因此是一种处理废水成本较低的吸附剂。

4. 利用洗脱液经缩聚反应可合成酚醛树脂,既回收了有用物质,又可降低处理成本。

(收稿日期: 1990 年 3 月 5 日)

in. J. Environ. Sci., 12(1), 1991, pp. 47—49

Presented in this paper is the technological conditions of desulfurization in waste gas by using boric ore. Sulfur dioxide in the gas was removed by low-graded boric ore with a desulfurization rate of over 80% in single tower, and the grade of boron trioxide in the boric ore was improved one-fold. This method seems to be favourable to harness the waste economically and to utilize natural resource rationally.

Key Words: desulfurization, waste gas, boric ore.

Purification of Benzene-Containing Exhaust by Using A Tubular Membrane Separator.

Yao Shu, Zheng Lian-ying, Liu Mo-e (Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 50—54

In order to explore purification of benzene-containing waste gas from some industries such as motorcar and machine manufacture, a two-step method is presented in this paper. Because of large volume and low concentration of benzene content, the gas had firstly to be concentrated. In the process, the membrane separation technique was used to concentrate it into high-concentrated and small-volume benzene steam, and then was treated with catalyst combustion or retrieved. A tubular separator made of silicone rubber was used to remove benzenes from waste gases in the experiments. The separate factor and Reynold's number of the gases flowing through the membrane separator were correlated. The results offer a useful tentative idea for further scale-up design.

Key Words: purification of benzene-containing exhaust, tubular membrane separator, silicone rubber.

Treatment of the Effluent Containing High-Concentrated Phenolic Aldehyde by PVA Fibre.

Yan Qiu-lan (Changchun Institute of Geography, Academia Sinica, Jinin); Wu Dun-hu (Dalian College of Railway, Liaonin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 54—58

In order to study the adsorption efficiency of PVA fibre and its affecting factors during treating the effluent of high-concentrated phenolic aldehyde, the threshold of adsorption capacity of the fibre, pH of the effluent and duration of the fibre soaked in it were investigated. The experimental results showed that the effect of phenol removal with PVA fibre was apparent, removal rate was above 98%, but the effect of aldehyde removal was not so obvious. The reproduction of PVA fibre, its life-span and treating the wastewater once again with it were also discussed. The efficiency of alkali-washing PVA fibre was above 99%, and its adsorption capacity didnot change by

61 tests. After twice adsorption of the effluent, phenol concentration of outlet water was 0.3 mg/L, lower than the discharge standard provided by the State.

Key Words: treatment of effluent, high-concentrated phenolic aldehyde, PVA fibre.

A Glassy Carbon Electrode Modified Electrochemically with Anthranilic Acid and Its Application to Determination of Lead.

Xu Jin-rui, Zhuang Xiu-run (Department of Applied Chemistry, Huachao University, Quanzhou, Fujian): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 59—62

Reported in this paper is a method for preparation of a glassy carbon electrode modified with anthranilic acid electrochemically. The modification was carried out in a 50 ml of aqueous solution containing 0.3g anthranilic acid, 0.3g formaldehyde and 0.3g NaOH, by sweeping the glassy carbon electrode potential between -0.1 and +1.3 V (vs.SCE) with scan rate of 100 mV/s for 5 min under stirring. The behaviour of lead on this electrode was also investigated by anodic stripping voltammetry. The redox process of the lead on this modified electrode was irreversible. The sensitivity of this electrode for lead was much higher than that of unmodified one. The modified electrode showed excellent reproducibility with a relative standard deviation of ca. 1.8%(n=12). It was applied to determination of trace lead(II) in water and the optimal conditions were 0.05mol/L KCl (pH= 2—8) as supporting electrolyte, -0.9V (vs.SCE) and 2 min for pre-electrolysis. The determination of lead didnot be interfered by common ions, and obtained a 96—102% recovery for 1—3 ng/ml of lead(II). The lower limit of the quantitative determination of lead was 0.2 ng/ml.

Key Words: glassy carbon electrode, anthranilic acid modification, determination of trace lead.

Analysis of Trace Organics in Soaking Water at the Simulated Water Tanks Using GC/MS.

Kang Jun-xing, Zhao Li-wen (Beijing Municipal Center for Hygiene and Epidemic Control); Zhao Guo-dong, Wei Ai-xue (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 62—68

Trace organics in soaking water at the simulated water tanks coated with a rustproof paint, 6201 epoxy resin and HJ-polyurethane respectively, were preconcentrated by using mixed resins prior to analysis by column GC/MS. More than one hundred organics have been identified, and the data obtained are available for assessment of water tank material and its effect on water quality.

Key Words: GC/MS Analysis, trace organics, soaking water in water tank.