

晶 BPhBT 合成方法,缩短了反应时间,产品纯度高。采用迴流涂渍法改进了 BPhBT 液晶柱的涂渍方法,提高了柱效。本文对 BPhBT 液晶柱的色谱操作性能进行了评价。高温液晶 BPhBT 色谱柱,采用国产上试 101 硅烷化白担体,不锈钢柱,氩或高纯氮为载气,可有效地分离多环芳烃中的异构对。

关于合成 BPhBT 液晶收率问题,文献^[7,9]报道的收率,乙醇法和 DMF 法为 72—73%,而我们采用的甲苯法和重复文献上的 DMF 法,收率却是 82—83%;这一差异是值得研讨的。Janini 和 Strand 采用的原料均为 Eastman Kodak 和 Aldrich 两厂家所出商品,未见报道规格和常数,无从对比。我们采用的原料则是自己合成的,经过重结晶纯化处理过的,常数符合文献值。

关于柱材质和柱使用寿命问题, BPhBT 系谢夫碱型液晶,其中的一 C=N— 键较之

酯型和偶氮型液晶中的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$ 键和一 N=N— 键稳定性是差的。因此,在使用中应避免氧气和潮气,对载气要求较严。

文献上有用氦气和高纯氮气的,我们使用的是氩气和高纯氮。柱材质,文献上多采用表面经硅烷化处理的玻璃柱,也有用不锈钢柱的^[5]。我们在玻璃柱上运转 100 小时和在不锈钢柱上运转 100 小时,标样保留值未见有何变化。文献报道^[9]也只有一个月的观察结果,未见更长期使用数据,无从比较,长期柱使用寿命正考察中。

参 考 文 献

- [1] Meier, G., *Application of Liquid Crystals*.
- [2] Kelker, H. et al., *Phys. Chem.*, **67**, 698 (1963).
- [3] Kelker, H., *Z. Anal. Chem.*, **198**, 254 (1963).
- [4] Dewar, M. J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5235 (1964).
- [5] Janini, G. M. et al., *Anal. Chem.*, **47**, 670 (1975).
- [6] Janini, G. M. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 809 (1976).
- [7] Janini, G. M. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 1879 (1976).
- [8] Janini, G. M. et al., *J. Chromatogr.*, **132**, 136 (1977).
- [9] Strand, J. W. et al., *Anal. Chem.*, **50**, 11, 1508 (1978).
- [10] 中国科学院化学研究所色谱组编,气相色谱手册,科学出版社,1977。

焦化厂用处理过的含酚废水熄焦情况下 某些环境参数的计算*

舒 文 龙

(冶金工业部建筑研究院)

一、导 言

用经过处理的含酚废水熄焦,是焦化厂循环利用生产废水的一种传统的方法。因而,研究用不同浓度的含酚废水熄焦对环境的影响,特别是研究当酚回收设备或含酚废水处理设备处在检修情况下的酚水熄焦对环

境的影响,是一项应该进行的工作。为了这个目的,根据理论推导和实验验证,本文提出了熄焦回流水与熄焦喷淋水两者的含酚浓度的比值;环境使用酚水熄焦时,熄焦喷淋水中

* 本文之英译稿由中国金属学会提交在瑞典斯德哥尔摩召开的“第3届国际工业废水及废弃物会议”(会期 1980 年 2 月 6 日至 8 日)交流。

含酚浓度的递增率；由于熄焦而导致酚在水中及空气中的分配比等参数的计算方法。

二、熄焦回流水与熄焦喷淋水

中含酚浓度的比值的计算

在熄焦过程中，喷淋在焦炭上的熄焦用水，部分蒸发成蒸气逸散，部分降落地面而流回粉焦沉淀池。测定熄焦喷淋水及熄焦回流水两者的含酚浓度，就会发现后者的含酚浓度有所降低。这是因为酚在水的液相和气相中溶解度不同所造成的，可以把这一过程看成是某种类型的蒸气脱酚过程。

1. 蒸气脱酚的基本表达式

酚在水的气相和液相中的浓度关系，可以下式表示：

$$C_1 = KC$$

式中：C——酚在水中的浓度

C_1 ——酚在蒸气中的浓度

K——分配系数，即酚在蒸气中及在水中的浓度之比。当浓度在 0.01—0.1N 时，该值为 2。

以蒸气通过重量为 W 、总含酚量为 ρ 的酚溶液进行脱酚，在脱酚过程中 W 值保持不变，如以 x 表示某一瞬间所脱出的酚量，以 V 表示该瞬间所通过的蒸气量，则：

$$\frac{dx}{dV} = K \frac{\rho - x}{W}$$

即

$$\frac{dx}{\rho - x} = K \frac{dV}{W}$$

积分

$$-\ln(\rho - x) = K \frac{V}{W} + C$$

当 $x = 0$ 时， V 也等于 0，因而求出 $C = -\ln \rho$

代入上式，得 $-\ln(\rho - x) + \ln \rho = K \frac{V}{W}$

即

$$\ln \frac{\rho}{\rho - x} = K \frac{V}{W}$$

也即

$$\lg \frac{\rho}{\rho - x} = \frac{KV}{2.3W} \quad (1)$$

2. λ 的求取

式 (1) 为计算蒸气脱酚的关系式，但是，在熄焦时的蒸气脱酚却有其特殊之处。首先，所用的蒸气是由废水本身蒸发而成的；其次，在其变成蒸气以前，水中是含有酚的；再者，气液两相的接触条件也与一般的蒸气脱酚有所不同；另外，废水含酚浓度一般低于 0.01—0.1N 等等。情况就比式 (1) 所表示的那种情况复杂得多。

为了简化计算，将上述种种因素归纳在对 K 值的修正系数 m 中。也即，将式 (1) 改写为：

$$\lg \frac{\rho}{\rho - x} = \frac{mKV}{2.3W} \quad (2)$$

如通过试验求得的 m 值，的确为一常数，则可证明式 (2) 是合理的，可用于进行计算。试令：

V_s ——熄焦喷淋水量，立方米/吨焦炭；

V_R ——熄焦回流量，立方米/吨焦炭；

$V_E = V_s - V_R$ ——熄焦蒸发水量，立方米/吨焦炭；

C_s ——喷淋水的含酚浓度，毫克/升；

C_R ——回流水的含酚浓度，毫克/升；

C_E ——熄焦蒸发水的含酚浓度，毫克/公斤；

$\lambda = \frac{C_R}{C_s}$ ——熄焦回流水与喷淋水两者含酚浓度之比。

$$\left. \begin{aligned} \text{由于总含酚量 } \rho &= V_s C_s \\ \text{蒸气脱出酚量 } x &= V_E C_E \\ \text{回流水的酚量 } V_R C_R &= V_s C_s - V_E C_E \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

将 (3) 代入 (2) 中，则得

$$\frac{mKV_E}{2.3V_R} = \frac{V_s C_s}{V_R C_R} \quad (4)$$

因

$$V_E = V_s - V_R$$

(4) 式可改写为：

$$\frac{mK(V_s - V_R)}{2.3V_R} = \lg \left(\frac{V_s}{V_R} \right) - \lg \left(\frac{C_R}{C_s} \right) \quad (5)$$

将 $\lambda = \frac{C_R}{C_S}$ 代入上式, 则得

$$\frac{mK(V_S - V_R)}{2.3V_R} = \lg\left(\frac{V_S}{V_R}\right) - \lg \lambda$$

即

$$\frac{mK}{2.3} \left(\frac{V_S}{V_R} - 1 \right) = \lg\left(\frac{V_S}{\lambda V_R}\right) \quad (6)$$

可改写为:

$$\lg^{-1} \left[\frac{mK}{2.3} \left(\frac{V_S}{V_R} - 1 \right) \right] = \frac{V_S}{\lambda V_R}$$

由上式, 求得

$$\lambda = \frac{V_S}{V_R} \cdot \frac{1}{\lg^{-1} \left[\frac{mK}{2.3} \left(\frac{V_S}{V_R} - 1 \right) \right]} \quad (7)$$

3. m 值的求取

(7) 式中的 m 值, 可根据试验数据求得.

由前述 (6) 式, 改写为:

$$m = \frac{2.3V_R}{K(V_S - V_R)} \cdot \lg\left(\frac{V_S}{\lambda V_R}\right) \quad (8)$$

今将根据试验数据及 (8) 式算得的 m 值

列入表 1 中.

表 1 m 值的计算

实 测 数 据 ^[2]				计 算 值
熄 焦 喷 淋 水		熄 焦 回 流 水		$m = \frac{2.3V_R}{K(V_S - V_R)} \cdot \lg\left(\frac{V_S}{\lambda V_R}\right)$
水 量 V_S (升/公斤焦炭)	含酚浓度 C_S (毫克/升)	水 量 V_R (升/公斤焦炭)	含酚浓度 C_R (毫克/升)	
1.88	297	1.31	248	0.625
1.87	294	1.30	237	0.655
1.49	253	1.05	209	0.637
1.88	105	1.33	94.2	0.557
2.11	151	1.50	126	0.636
1.79	86.4	1.23	69.0	0.650
1.69	89.5	1.27	76.1	0.680
1.58	83.9	1.10	74.3	0.604

$$m = 5.044/8 = 0.63$$

由表 1 可知, m 在 0.557—0.680 范围内, 其平均值为 0.63. 可以认为, m 值为一常数. 从而也就可以认为 (7) 式可用以计算熄焦回流水与喷淋水两者的含酚浓度的比值.

4. λ 的表达式

为便于计算, 可将 m 及 K 之值, 代入 (7) 式得:

$$\lambda = \frac{V_S}{V_R} \cdot \frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_S}{V_R} - 1 \right) \right]} \quad (9)$$

由于 m 值是在熄焦喷淋水量 $V_S < 2$ 立方米/吨焦炭的试验条件下算得的, 因此公式 (7) 及 (9) 的应用范围应遵循 $V_S < 2$ 立方米/吨焦炭的要求.

三、熄焦喷淋水的含酚浓度的 递增规律

当使用酚水熄焦时, 部分酚水由于蒸发而损耗, 部分酚水回流, 与经过处理的各车间来的含酚废水混合, 再次用以熄焦. 这种循环使用酚水的方式, 是否会导致熄焦喷淋水中含酚浓度的不断增加, 而危害环境, 已成为公众所关心的问题.

为了探讨这一问题, 令:

Q_N, C_N ——经过处理的由各车间新来的含酚废水的流量, 及含酚浓度;

Q_R, C_R ——熄焦后回流水的流量, 及含酚浓度;

Q_s, C_s ——熄焦喷淋水的流量及含酚浓度；

Q_0, C_0 ——第一次熄焦时由于无回流水而用的补充水的水量，含酚浓度为 0。

在第一次熄焦时，喷淋水的含酚浓度为：

$$C_{s-1} = \frac{Q_N C_N + Q_0 C_0}{Q_s} = \frac{Q_N C_N}{Q_s}$$

在第二次熄焦时，喷淋水的含酚浓度为：

$$\begin{aligned} C_{s-2} &= \frac{Q_N C_N + Q_R C_{R-1}}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N + Q_R \cdot C_{s-1} \cdot \lambda}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} + \frac{Q_R}{Q_s} \cdot \lambda \cdot \frac{Q_N C_N}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} \left(1 + \frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right) \end{aligned}$$

在第三次熄焦时，喷淋水的含酚浓度为：

$$\begin{aligned} C_{s-3} &= \frac{Q_N C_N + Q_R \cdot C_{R-2}}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N + Q_R \cdot \lambda \cdot C_{s-2}}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} + \frac{Q_R}{Q_s} \cdot \lambda \cdot \frac{Q_N C_N}{Q_s} \\ &\quad \times \left(1 + \frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right) \\ &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} \left[1 + \frac{\lambda Q_R}{Q_s} + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

在第四次熄焦时，喷淋水的含酚浓度为：

$$\begin{aligned} C_{s-4} &= \frac{Q_N C_N + Q_R C_{R-3}}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N + Q_R \cdot \lambda \cdot C_{s-2}}{Q_s} \\ &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} + \frac{Q_R}{Q_s} \cdot \lambda \cdot \frac{Q_N C_N}{Q_s} \\ &\quad \times \left[1 + \frac{\lambda Q_R}{Q_s} + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^2 \right] \\ &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} \left[1 + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^2 + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^3 \right] \\ &\quad \dots\dots\dots \end{aligned}$$

在第 n 次熄焦时，喷淋水的含酚浓度为：

$$\begin{aligned} C_{s-n} &= \frac{Q_N C_N}{Q_s} \left[1 + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^2 + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^3 \right. \\ &\quad \left. + \dots + \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^{n-1} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

(10) 式为一几何级数，且因 $\left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right) < 1$ ，

故为一收敛级数。

该级数的最初 $(n-1)$ 项之和为：

$$C_{s-n} = \frac{\left(\frac{Q_N C_N}{Q_s} \right) \left[1 - \left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)^{n-1} \right]}{\left(1 - \frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)} \dots \quad (11)$$

当熄焦次数趋向无限时，可求得收敛值为：

$$\lim_{n \rightarrow \infty} C_{s-n} = \frac{\frac{Q_N C_N}{Q_s}}{1 - \frac{\lambda Q_R}{Q_s}} = \frac{Q_N C_N}{Q_s - \lambda Q_R} \quad (12)$$

上述 (10) 及 (12) 式表示：由于熄焦回流水与熄焦喷淋时水中的含酚浓度的比值必然小于 1，而且回流量与喷淋水量之比也必然小于 1，因此 $\left(\frac{\lambda Q_R}{Q_s} \right)$ 也小于 1，从而在循环用水熄焦时，喷淋水中的含酚浓度虽然随再用次数的增加而增加，但增至某一收敛值时即不再增加。该收敛值可按式 (12) 计算。

关于达到该收敛值的熄焦次数，可根据实际情况用 (10) 式计算。通常小于 10 次。也即，在熄焦设施投产的第一天即可达到该收敛值。

由于在式 (12) 中引用了 λ 值，因此该式的应用也必须遵循 $V_s < 2$ 立方米/吨焦炭的限制。

现举例阐述在 (1) 酚回收及酚水净化设施正常运行时；(2) 净化设施停产时；(3) 酚回收设施停产时等三种情况下的循环熄焦喷淋水中的含酚浓度的收敛值的计算。

有关的计算结果列入表 2 中，计算所用

的典型数据如下:

- a. 年产量 180 万吨焦炭
- b. 蒸氨废液
流量 30 立方米/时;
含酚浓度 2500 毫克/升
- c. 焦油分离水
流量 2 立方米/时;
含酚浓度 1000 毫克/升
- d. 其他含酚废水
流量 33 立方米/时;
含酚浓度 500 毫克/升
- e. 酚回收效率 90%
- f. 含酚废水处理效率 99%
- g. V_s 1.4 立方米/吨焦炭
- h. V_E 0.5 立方米/吨焦炭
- i. λ 0.77 [按 (9) 式算得]

表 2 熄焦喷淋水中含酚浓度的收敛值

情 况	$C_{s-n} = Q_N C_N / (Q_s - \lambda Q_R)$ (毫克/升)
酚回收及酚水净化设施 正常运行时	0.42
酚水净化设施停产时	447
酚回收设施停产时	730

因为循环熄焦的喷淋水中的含酚浓度保持常数,所以,可以认为几乎全部的从废水处理站送到熄焦工段来的处理过的含酚废水中的酚量都通过蒸气排入大气。因此,当废水处理站或者酚回收设备停产时,就会造成大气污染问题。

四、对每次熄焦而言的酚在水中

及大气中的分配

熄焦前喷淋水中的总酚量为 $C_s V_s$, 熄焦后回流水中的酚量为 $C_R V_R$, 熄焦时为蒸气带走的酚量为 $C_E V_E$ 。熄焦后在回流水中的酚量与熄焦前喷淋水中的总酚量之比为:

$$R = \frac{C_R V_R}{C_s V_s} \quad (13)$$

而为蒸气所带走的酚量与熄焦前喷淋水中的

酚量之比为:

$$\frac{C_s V_s - C_R V_R}{C_s V_s} = 1 - R \quad (14)$$

将 $\lambda = \frac{C_R}{C_s}$ 代入 (13) 式, 则得

$$R = \lambda \frac{V_R}{V_s} \quad (15)$$

将前述 (9) 式代入上式, 则得

$$R = \frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_s}{V_R} - 1 \right) \right]} \quad (16)$$

式 (16) 可用以计算 (对每次熄焦而言的) 熄焦过程导致的分配在水中的酚的份额 R , 而分配在蒸气中酚的份额可用 $1 - R$ 算得。应该指出, 式 (16) 在推导过程中引入了 λ , 因此, 该公式的应用范围应遵循 $V_s < 2$ 立方米/吨焦炭的要求。

为了考核式 (16) 的准确性, 现将分别用实测资料算得的, 以及按公式 (16) 算得的两种 R 值列于表 3 中。

表 3 两种 R 值的比较

根据实测数算得的 R	根据 (16) 式算得的 R
$\frac{C_R V_R}{C_s V_s}$	$\frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_s}{V_R} - 1 \right) \right]}$
0.584	0.580
0.559	0.580
0.582	0.591
0.630	0.600
0.596	0.600
0.565	0.567
0.639	0.657
0.613	0.580

从表 3 可看出, 当用处理过的含酚废水熄焦时, 对每次熄焦来说, 在回流水中的酚量约占 60%, 而为蒸气所夹带的酚量约占 40%。

五、结 论

1. 在回流水和熄焦喷淋水两者中的含酚浓度之比 λ , 反与这两项水量有关, 为:

$$\lambda = \frac{V_s}{V_R} \cdot \frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_s}{V_R} \right) \right]}$$

2. 循环使用酚水熄焦时, 熄焦喷淋水中的含酚浓度将随循环熄焦的次数的增加而增加, 并收敛至一极限值, 该极限值可用下式予以计算。

$$C_{s-n} = \frac{Q_N C_N}{Q_s - \lambda Q_R}$$

由于上述熄焦喷淋水中的含酚浓度增加到一极限值后就保持不变, 为一常数; 因此, 可以认为几乎全部由处理过的含酚废水带到熄焦设施来的酚量都通过蒸气排入大气。

3. 通过熄焦, 喷淋水中的酚量重新分配, 对每次熄焦来说, 由蒸气带走的酚量约占 40%; 在水中的约占 60%, 并可用下式按实际数据计算:

$$R = \frac{1}{\lg^{-1} \left[0.547 \left(\frac{V_s}{V_R} - 1 \right) \right]}$$

4. 应用上述 3 个公式的限制条件是 $V_s < 2$ 立方米/吨焦炭。

参 考 文 献

- [1] Шишкин, З. Н., Канализация, стр. 605.
- [2] 引自冶金工业部建筑研究院酚水处理研究组, 含酚废水熄焦试验及实测记录。

无机气相色谱法测定铬 (III) 和铬 (VI)

王顺荣 徐福正 周恒福 金秀兰

(中国科学院环境化学研究所)

铬在环境中主要以三价和六价存在, 对动植物的毒性因价态而异。近年来人们对环境污染问题及环境地学对微量元素在环境中的迁移转化规律的研究, 都要求建立对元素的不同形态和价态的测定方法。关于铬的价态分析方法, 近来研究的较多, 重松提出分光光度法^[1], 系用氢氧化铝两次共沉淀分离三价铬和六价铬后, 用二苯碳酰二肼法测定, 操作繁琐, 灵敏度低。用原子吸收法测定价态铬的报道较多^[2-4], 一般都是在不同的条件下萃取三价和六价铬后测定。同位素稀释-质谱法也用萃取法分离后测定三价和六价铬^[5]。这些方法虽然灵敏, 但仪器昂贵。我们曾用三氟乙酰丙酮螯合萃取三价铬, 用气相色谱法测定水中痕量铬。本文报告以此法为基础的价态铬的分析方法。在该法中只有三价铬与三氟乙酰丙酮作用, 六价铬如不经还原, 则不参与作用。因此可以在不加还原剂亚硫

酸钠时先萃取三价铬, 留在水相中的六价铬还原后再萃取, 分别用气相色谱法测定。总铬则可另取试样加亚硫酸钠后测定。探讨了一些共存离子的干扰情况, 一般常见离子都在数十倍以上不干扰。鉴于三、六价铬在天然水体中可以互相转化^[6], 我们对其稳定性进行了一些实验。初步结果说明做为价态铬分析的水样不宜加酸固定, 而存放于聚乙烯或聚四氟乙烯瓶中冷冻保存较好, 并应尽快进行测定。

本法用于河水、水库水、海水中 ppb 级的价态铬的测定。电镀废水及某些固体样品中可溶性的价态铬也可用此法测定。

实 验 部 份

一、仪器及试剂

1. 气相色谱仪: 上分厂 100 型气相色谱仪, 自制氦-钷源电子捕获检测器。直流电