



# 硕士学位论文

## MASTER DISSERTATION

论文题目: 退浆废水中聚乙烯醇  
的回收研究

学科专业: 环境工程

作者姓名: 郭阳

指导教师: 李旦立

完成日期: 2007.12



学校代码: 10255

学号: 2050784

# 东华大学硕士学位论文

## 退浆废水中聚乙烯醇的回收研究

STUDY ON RECOVERY OF POLYVINYL ALCOHOL  
IN DESIZING WASTEWATER

姓 名: 郭 丽

专 业: 环境工程

指导教师: 奚 旦 立

答辩日期: 2008年1月20日

## 东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

郭子如

日期：2007 年12 月20日

## 东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 \_\_\_\_ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：

郭阳

指导教师签名：奚旦立

日期：2007年12月20日

日期：2008年1月2日

# 退浆废水中聚乙烯醇的回收研究

## 摘要

纺织工业中许多废弃物的排放对环境构成了巨大的威胁，而这些废弃物的资源化回收利用越来越备受研究领域的关注。本课题以纺织工业的污染控制和资源回收问题为研究背景，针对纺织行业一大难题——含 PVA 退浆废水的处理，探析了盐析工艺对退浆废水的处理及废水中 PVA 的回收，首次提出利用助凝剂 PAC 对盐析初步工艺进行优化，大大减少药剂投加量、降低出水盐类浓度。因此在后序生化法处理 PVA 退浆废水前尽量将 PVA 从废水中去除，变废为宝，既可以减少污染源，又能获得一定的经济效益。

本文采用盐析法处理回收 PVA，详细研究了盐析工艺条件，提出盐析法优化工艺参数，并对回收 PVA 的性能进行探讨。具体内容分为以下几部分：

首先确立了用分光光度法测定水溶液中PVA浓度的方法，建立了吸光度与PVA浓度的关系曲线；同时研究了PVA浓度对COD的影响，建立了PVA浓度与COD的关系曲线，为以后实验打下了基础。对工业上常用的几种不同规格PVA产生的COD值进行测试比较，得出其范围大约在1.4~2.1kgCOD/kgPVA，含PVA的退浆废水的废水水量只占纺织工业总废水量的3%~5%，但退浆废水中COD量75%以上是PVA自身产生的。

然后分别从硫酸钠浓度、硼砂浓度、pH、反应温度、反应时间、

废水中PVA浓度等方面进行研究分析, 得出盐析法的初步工艺条件为: 硫酸钠浓度为14g/L, 硼砂浓度为1.4g/L时, 反应时间为20min, pH值为8.5~9.5, 温度为50℃, PVA浓度12g/L时, 得到PVA回收率为90.59%, COD去除率为82.48%。

再通过正交实验对上述盐析法该回收工艺初步条件进行优化, 最终选用聚氯化铝PAC作为一种助凝剂, 并确定新凝结剂的配比为: 8g/L硫酸钠+1.2 g/L硼砂+1.0 g/L聚氯化铝, 得到PVA回收率亦可达90.8%, COD去除率为84.2%, 从PVA回收率和COD去除率的角度看, 优化条件处理效果与初步条件差不多, 但硫酸钠、硼砂用量分别降低了42.8%、14.3%, 且出水中盐类浓度由14.87g/L降至5.92g/L, 降低了60.2%, 从而降低了药剂成本费, 有利于后续生化处理。

最后采用乌氏粘度计测定回收PVA的分子量和粘度, 并用电镜扫描(SEM)和红外光谱(IR)对该盐析法处理回收得到的PVA性能进一步分析讨论, 结果表明其基本性能不变。并分析了该盐析法处理回收退浆废水中PVA的环境、经济和社会效益, 大大降低了废水处理设施的负荷, 有效提高了废水的可生化性, 对保护水环境有重要意义。

**关键词:** 退浆废水, 聚乙烯醇, 盐析法, 凝结剂, 电镜扫描, 红外光谱

# STUDY ON RECOVERY OF POLYVINYL ALCOHOL IN DESIZING WASTEWATER

## ABSTRACT

At present, wastes from textile industry has greatly threatened the environment while recycling on most of these wastes has drawn more attraction recently. This paper is focusing on the pollution control and waste recycle in textile industry. As for the treatment of desizing wastewater containing polyvinyl alcohol, which is a difficult problem in textile industry, process of salting-out recovery is studied. PAC, as one kind of agent-assist, is utilized to optimize the process, in order to reduce the cost of agent. Therefore, it can reduce pollution and get benefits if PVA can be recycled or reused from wastewater.

In this dissertation, PVA was treated by salting-out recovery, the main process factors were studied, as well as performance of recycled PVA. The detailed contents are as follows:

Firstly, a way to determine the consistency of PVA solution by spectrophotometry was established, and a curve related the consistency of

PVA solution to the absorbance was constituted. Meanwhile the connection between COD and consistency of PVA was researched, with a curve showing the relationship between consistency of PVA and COD, which is beneficial to the following steps. COD engendered by different PVA wastewater is about 1.4~2.1kgCOD/kgPVA, which is largely responsible for the COD load in the textile industry, while the amount of desizing wastewater accounts for only 3%~5%.

Secondly, factors such as consistency of sodium sulfate, borax, pH, reaction temperature, reaction time and consistency of PVA, were studied respectively. The experimental results have indicated that the elementary technologic condition is: sodium sulfate 14g/L, borax 1.4g/L, reaction time 20min, pH=8.5~9.5, reaction temperature 50°C. It shows that when the consistency of PVA reaches 12 g/L, the recovery rate of PVA is 90.59% and the removal efficiency of COD is 82.48%.

Furthermore, the best component ratio of new salting agent is gained through orthogonal experiment, and PAC was selected to be one kind of agent-assist. The best technologic condition is: sodium sulfate 8g/L, borax 1.2g/L, PAC 1.0g/L and the recovery rate of PVA is 90.8%. It is found that the amount of sodium sulfate and borax to be added is reduced by 42.8% and 14.3% respectively. Besides, the consistency of salt in effluent was reduced from 14.87g/L to 5.92g/L, reaching 60.2%, which can reduce the cost of agent and is beneficial to the following treatment.



Finally, the molecular weight and DP of reclaimed PVA is tested by ubbelohde viscometer. Then the structure of recovered PVA is analysed by infrared spectrum analysis method, resulting in the same performance. In a word, salting-out recovery with a new agent-assist PAC can reduce pollution and get benefits as PVA can be recycled or reused from wastewater.

**KEY WORDS:** desizing wastewater, Polyvinyl alcohol, salting-out, coagulating agent, SEM, IR

www.cnki.net

# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 纺织经纱上浆及退浆.....	2
1.2.1 经纱上浆及退浆的目的.....	2
1.2.2 经纱退浆方法简介.....	2
1.2.3 常用浆料种类.....	4
1.3 聚乙烯醇简介.....	5
1.3.1 聚乙烯醇的性质.....	5
1.3.2 聚乙烯醇的分类及使用.....	6
1.3.3 聚乙烯醇的用途.....	6
1.4 退浆废水的特性及其处理方法.....	7
1.4.1 退浆废水特性.....	7
1.4.2 退浆废水处理方法及选择.....	8
1.5 研究的目的是和意义.....	10
参考文献.....	11
第二章 PVA 浓度及 COD 测定方法的确定.....	14
2.1 实验药品与仪器.....	14
2.1.1 实验药品和规格.....	14
2.1.2 实验主要仪器.....	14
2.2 溶液中 PVA 浓度的测定.....	15
2.2.1 实验原理.....	15
2.2.2 实验步骤及结果.....	16
2.2.3 影响因素讨论.....	18
2.3 溶液 COD 的测定.....	21
2.3.1 COD 测定方法的选择.....	21
2.3.2 微波消解法测定步骤.....	23
2.3.3 COD 和 PVA 浓度关系.....	25
2.4 本章小结.....	27
参考文献.....	27
第三章 盐析法处理回收退浆废水中 PVA 初步实验.....	29
3.1 盐析法概述.....	29
3.1.1 回收基本原理.....	29
3.1.2 实验水质.....	30
3.2 回收初步工艺条件的研究.....	30
3.1.1 硫酸钠浓度的影响.....	30
3.1.2 硼砂浓度的影响.....	32
3.1.3 温度的影响.....	33
3.1.4 pH 的影响.....	35

3.1.5 时间的影响 .....	37
3.1.6 PVA 浓度的影响 .....	38
3.3 回收条件的应用 .....	40
3.4 本章小结 .....	40
参考文献 .....	41
<b>第四章 盐析法中凝结剂的优化选择研究 .....</b>	<b>42</b>
4.1 概述 .....	42
4.1.1 混凝剂及其分类 .....	42
4.1.2 助凝剂及其分类 .....	45
4.1.3 盐析法处理工艺中的助凝剂 .....	46
4.2 盐类浓度的测定方法 .....	46
4.3 助凝剂的选择实验研究 .....	47
4.3.1 实验试剂 .....	47
4.3.2 实验条件 .....	47
4.3.3 实验结果及分析 .....	48
4.3.4 盐析反应的作用原理 .....	51
4.4 凝结剂的最优配比研究 .....	52
4.4.1 正交实验简介及其原理 .....	52
4.4.2 正交实验设计 .....	53
4.4.3 实验结果及数据分析 .....	53
4.4.4 正交实验小结 .....	55
4.5 环境、经济和社会效益分析 .....	56
4.6 本章小结 .....	56
参考文献 .....	57
<b>第五章 回收 PVA 的基本性能研究 .....</b>	<b>59</b>
5.1 回收 PVA 分子量的确定 .....	59
5.1.1 基本原理 .....	59
5.1.2 测定方法及步骤 .....	61
5.1.3 分子量的确定 .....	62
5.1.4 粘度的测定 .....	65
5.2 电镜扫描表征分析 .....	65
5.2.1 SEM 简介 .....	65
5.2.2 回收 PVA 的结构 .....	66
5.3 红外光谱分析 .....	70
5.3.1 红外光谱基本原理 .....	70
5.3.2 红外光谱法分析回收 PVA 的结构 .....	70
5.4 本章小结 .....	72
参考文献 .....	73
<b>第六章 结 语 .....</b>	<b>75</b>
6.1 结论 .....	75
6.2 问题与研究展望 .....	76

# 第一章 绪论

## 1.1 研究背景

纺织工业是我国传统的支柱产业之一<sup>[1]</sup>, 2006 年纺织工业规模以上企业实现销售产值 24618 亿元, 纱产量 1722 万吨, 化纤 2025 万吨, 布 438 亿米, 预计到 2010 年, 纺织纤维加工总量将达到 3600 万吨, 其中国内纤维消费量约占纤维加工总量的 75%<sup>[2]</sup>。

纺织工业造成环境污染主要是印染化纤企业废水排放, 有害物质包括各种浆料, 主要是聚乙烯醇 (PVA)、各种染料以及助剂等。其中印染废水污染较为严重, 特点是废水量大、水质复杂、有机物浓度高。纯棉及棉混纺产品印染废水和其中污染物主要来自印花和染色过程的各个工序, 但有一部分污染物, 如坯布上的浆料都是在纺织纤维过程中加上去的, 而在染色或印花过程中却被从织物中退下来, 这部分污染物对印染废水水质影响较大。

据有关资料, 印染废水中退浆废水造成的污染约占纺织品湿加工整理废水总量的 50%<sup>[3]</sup>, 退浆废水中大量的污染物来源于浆纱过程中所用的浆料。目前, 常用的浆料有天然淀粉、变形淀粉、PVA 等, PVA 是一种适用面广、上浆工艺性优良的合成浆料, 因此在印染工艺中, PVA 得到广泛的利用。近年来, 由于化学纤维织物的发展、仿真丝的兴起和后整理技术的进步, PVA 浆料及各类新型助剂等难以生化降解有机物大量进入废水, 使得印染废水 COD 浓度由原来的数百 mg/L 上升到 2000~8000mg/L, 废水可生化性变差, 尤其是含 PVA 浆料废水的 B/C 比小于 0.1, 难以生物降解, 传统的生物处理工艺已经收到严重挑战<sup>[4]</sup>。另外, 含 PVA 的废水排入水体后, PVA 在环境中大量积累, 使水体表面泡沫增多, 粘度加大, 影响好氧微生物的活动, 从而造成了严重的环境问题<sup>[5]</sup>。而我国纺织行业每年用作上浆剂的 PVA 大约在 3 万吨左右<sup>[6]</sup>, 如果不对退浆废水中的 PVA 进行处理, 将会对我们的生态环境造成极大的危害, 因此开发经济有效的含 PVA 退浆废水处理技术已成为当今环保行业关注的课题。

## 1.2 纺织经纱上浆及退浆

### 1.2.1 经纱上浆及退浆的目的

纺织加工是将纤维先纺成纱,然后再织成布的过程,在纱织成布前,经纱须上浆。除了很少一部分粗支股线、强捻丝和一些变形丝的经纱不需上浆即可直接用于织造外,其他形式经纱都需要上浆。原纱是由短纤维束通过细纱机纺制而成的,纤维的长度一般较短,这些纤维在细纱机上纺纱时,由于加捻成纱过程中的离心力使纱的条干外表面始终有毛羽伸出,在织造时往往被拉断或者缠绕到机件上,最终导致经纱断头<sup>[7]</sup>。其次,由于纺纱时的张力不宜过大,成纱结构不是十分紧密,纤维之间的抱合力较低,使得纱条较蓬松、强度较低。经纱上浆的主要目的时提高提高纱的可织性,使纱在织布过程中不起毛、少断头,生产出优质的织物,提高生产效率<sup>[8]</sup>。过去,经纱上浆目的是增强、保伸与耐磨,而近20年来,在我国已公认上浆目的是耐磨和贴伏毛羽<sup>[9]</sup>。

织物上浆后必须把织物上的浆料全部除去,即须经过充分退浆,才能获得均匀、持久的染色及后整理效果<sup>[10]</sup>。因此上浆后的经纱经过织造后,必须将其进行退浆,才能进行后续工艺。

### 1.2.2 经纱退浆方法简介

目前,“环境友好”的退浆方法正在不断地研究和在使用之中,以下介绍几种常见的退浆方法。

#### (1) 化学退浆法

常用的化学退浆法包括热碱退浆和氧化剂退浆。由于常用的天然浆料、化学浆料在热碱溶液中长时间煮沸作用下都会发生溶胀,从凝胶变为溶胶状态,与纤维粘着变松,这样浆料便容易从织物上洗涤下来,一般退浆率大概在50%~70%之间,而余下的浆料必须在以后的精练中进一步去除,这种方法叫热碱退浆,该法比较适用于退浆、精练、漂白单步进行的加工工艺。

氧化剂退浆通常在热水中(70~90℃)使用 $H_2O_2$ 、 $NaBrO_2$ 等氧化剂<sup>[11]</sup>,氧化剂使浆料氧化降解,增加了浆料与水的亲和性而使浆料被洗涤去除,这些氧化剂都可漂白、去除有机杂质,退浆作用与漂白作用几乎同时进行,因此常用于退

浆、精练、漂白三位一体的加工工艺。氧化剂降解浆料后，使得污水 COD 大大增加，恶化环境。

## (2) 酶退浆

生物酶是一种具有蛋白质性质的微生物，和其他生物一样，为了进行各项生理活动，必需从外界周围环境摄取营养物质，通过酶的催化作用，从外界获得所需的能量和合成新的细胞物质。大部分有机物和部分无机物都可作为微生物的营养源。

酶退浆法的优点是反应条件温和，能耗小，环境污染小。酶退浆的作用机理主要是使大分子降解，而退浆废液中 COD 没有显著变化，因此减轻了对环境的压力。最近使用较广的退浆淀粉酶不仅能使淀粉降解，也能使棉纤维上的果胶去除，BOD / COD 为 0.72 以上（而碱氧化剂退浆 B/C 比为 0.5），即酶退浆废液有良好的生物可降解性和较低的化学污染<sup>[12]</sup>。

酶退浆法的缺点是历时较长，酶对 PVA 的退浆比较少见，目前还处于研究试验阶段，日本对降解 PVA 生物酶的研究和应用比较广泛。

## (3) 新型退浆方法

传统的以水为溶剂的上浆和退浆方法要消耗大量的能源，并不可避免地造成环境污染。新型的上浆方式是以新的方式去除浆料，目前用的比较多的是液态二氧化碳退浆、等离子体退浆、超声波辅助退浆等。

### A. 液态二氧化碳退浆

CO<sub>2</sub> 是极性比较大的几种气体之一，对环境基本无危害。在常温条件下，压力高于 6.4MPa 时就液化；而在常压条件下，-75℃ 就凝结成固体（干冰）。利用液态 CO<sub>2</sub> 使浆料完全溶解，没有溶解的剩余浆料在 CO<sub>2</sub> 气化后，可以回收循环利用，对环境没有污染。该法的关键之处在于寻找合适的、完全溶于 CO<sub>2</sub> 的浆料。大多数浆料在液态 CO<sub>2</sub> 中溶解性不好，美国已研制多种用于熔融上浆浆料，用这些浆料对纱线熔融上浆后，经电镜扫描分析，纱线表面毛羽帖服，液态 CO<sub>2</sub> 退浆后，浆料能完全去除，且对纱线强力损伤很小<sup>[13]</sup>。

### B. 等离子体退浆

等离子体退浆是一种新工艺，1973 年开始把等离子体研究成果应用于退浆工艺<sup>[14]</sup>，当坯布暴露于等离子区域一定时间后，将有约 60% 的 PVA 浆料被气化

成气体, 气体分子进入坯布达到上浆的目的, 再经冷水洗涤去除余下的浆料。该方法简单, 运行成本低, 效率高, 无污染, 对工程上实现连续化生产有利, 但是设备费用高, 国内应用尚少。

### C. 超声波辅助退浆

超声波辅助退浆用于染整前处理, 目的在于用微波能使浆料尽快脱落, 节省退浆、煮练和漂白的的时间, 提高生产效率。

## 1.2.3 常用浆料种类

浆料品种虽然繁多, 但主浆料主要是淀粉、聚乙烯醇和丙烯酸(酯)3 大类。下面简单介绍这几种浆料<sup>[16]</sup>。

### (1) 淀粉及变性淀粉浆料

淀粉或变性淀粉原料易得, 价格便宜, 是一类重要的纺织浆料, 其使用历史悠久, 现在仍然是用量最大的纺织浆料。

作为纺织浆料, 原淀粉有几点缺点: 分子量太高, 渗透性差, 限制其进入纱线内部; 在煮浆和上浆工艺过程中由于温度的波动易造成浆液粘度的不稳定; 浆膜硬脆, 不耐磨; 温度低时产生冻胶。这些缺陷使其难以满足上浆要求。

将原淀粉通过化学或物理方法变性, 可以赋予淀粉许多新性能, 满足不同的浆纱要求。例如, 降低淀粉分子量、提高粘度; 对淀粉大分子链进行化学转化, 引入羟基、醋酸酯基等基团, 有利于改善不同纤维的粘附性和对不同浆料的相容性, 这就是变性淀粉。其发展经历了三代产品, 即转化淀粉(酸解淀粉和氧化淀粉)、交联淀粉、接枝淀粉。目前我国生产的变性淀粉品种已较齐全。

### (2) 聚乙烯醇(PVA)浆料

PVA 浆液粘度稳定, 对各种纤维具有良好的粘附性, 其浆膜强力、耐磨性和屈曲强度均较其它浆料好。作为水溶性高分子化合物, PVA 分子链上有大量亲水-OH, 且分子量可以调节, 易于改性, 使得其具有良好的水溶性、粘合性、成膜性、乳化性、减膜性等, 被广泛地用于纺织、印染、化纤等行业。

由于 PVA 难于被生物分解, COD 高, 退浆废水对环境造成严重污染。这已引起许多国家的注意, 如在美国和欧洲已很少使用 PVA 作为浆料了, 而我国也开始提出以各类浆料混合使用, 使它们通力合作, 分工协调, 以符合环保要求和

清洁化生产的发展方向。

### (3) 丙烯酸(酯)浆料

丙烯酸(酯)浆料的聚合单体很多,如丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈、丙烯酸酯等,与其他浆料相比,丙烯酸(酯)最大的特点是对疏水性纤维有优异的粘附性,且水溶性好,易退浆,不易结皮,对环境污染小。

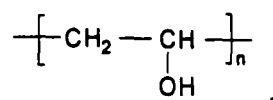
目前我国生产的丙烯酸(酯)浆料吸湿性和再粘性强,当车间温湿度较高时,纱线易相互粘结,织造时开口不清,影响织造效率,因而只能作为辅助浆料使用。

## 1.3 聚乙烯醇简介

### 1.3.1 聚乙烯醇的性质

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,简称PVA),为白色、无臭、无味的纤维状固体,其聚合度一般为200~2600,醇解度为70%~100%,相对密度1.31,在100℃~140℃下稳定,高于150℃时开始慢慢变色,在170℃~200℃时可以进行分子间脱水,玻璃化温度70℃~80℃,对矿物油、烃类、酯等均具有良好的耐侵蚀性,相对分子质量越低,水溶性越好。

PVA是目前发现的高聚物中唯一具有水活性的有机高分子化合物,PVA浆



料由聚醋酸乙烯醇解而得,其中完全醇解PVA化学结构式为

其分子主链为碳链,每一个重复单元上含有一个羟基,具有韧性。由于羟基尺寸小,极性很强,容易形成氢键,因此PVA具有良好的水溶性、成膜性,浆膜强韧耐磨,由于-OH基团的存在,其对天然纤维粘附性也好,在棉、混纺纱和其它许多纱的上浆中都使用它,是纤维不可缺少的浆料。

在纺织工艺中,PVA作为上浆剂,化学稳定性好,耐酸碱等腐蚀性物质,是最佳的抗溶剂材料。PVA在150℃以下,加热性能稳定,不发生变色,作为高分子浆液能与丙烯酸酸类上浆剂、淀粉、树脂、纤维素衍生物等各种助剂互溶,且在弱酸、弱碱中粘度相对稳定。聚乙烯醇一般是通过在有机溶剂,多数为甲醇中的醋酸乙烯酯的游离基链的聚合反应,继之以醋酸乙烯酯聚合物的醇解而大规模地制得。



### 1.3.2 聚乙烯醇的分类及使用

根据聚合度和醇解度的不同对 PVA 进行分类和命名,例如:1799 型的聚乙烯醇,17 代表聚合度为 1700,99 代表醇解度为 99%。

聚乙烯醇树脂系列产品均可以在 95℃ 以下的热水中溶解,但由于聚合度、醇解度高低的不同,醇解方式的不同,在溶解时间、温度上有一定的差异,因此在使用不同品牌聚乙烯醇树脂时,溶解方法和时间需要进行摸索。一般情况下溶解时,可边搅拌边将本品缓缓加入 20℃ 左右的冷水中充分溶胀、分散和挥发性物质的逸出(切勿在 40℃ 以上的水中加入该产品直接进行溶解,以避免出现包状和皮溶内生现象),而后升温到 95℃ 左右加速溶解,直到溶液不再含有微小颗粒。溶解过程中,采用 70~100r/min 的搅拌速度,加热时,可采用夹套、水浴等间接加热方式,或水蒸气直接加热,但是不可用明火直接加热,以免局部过热而分解。聚乙烯醇树脂系列产品水溶液浓度一般在 12%~14% 以下,低醇解度聚乙烯醇树脂产品水溶液浓度一般可在 20% 左右。

检验本品是否完全溶解的方法:取出少量溶液,加入 1~2 滴碘液,如果出现蓝色团粒状透明体,说明尚未完全溶解,如果色泽能均匀扩散,说明已完全溶解。在配制水溶液时,本品不易起泡,但在溶液浓度高,转速快时,也会产生少量泡沫,为抑制泡沫,可添加消泡剂:0.01%~0.05% (以 PVA 为基准) 的辛醇、正丁醇、磷酸三丁酯或 0.20%~4.5% (以 PVA 为基准) 的有机硅乳液<sup>[16]</sup>。

### 1.3.3 聚乙烯醇的用途

PVA 最初是以用作维纶原料发展起来的,我国于 20 世纪 60 年代初开始生产聚乙烯醇,经过不断的技术引进和改造,目前年产量已居世界首位。几十年来,它的应用领域扩展到纺织行业经纱浆料、织物整理剂、维尼纶纤维原料;建筑行业 107 胶、内外墙涂料、黏合剂;化工行业用作聚合乳化剂、分散剂;造纸行业用作纸品粘合剂;农业方面用于土壤改良剂、农药粘附增效剂和聚乙烯醇薄膜;另外还用于日用化妆品等方面。目前,我国 PVA 主要用量如下表 1-1 所示。

表 1-1 我国聚乙烯醇在各行业的应用比例

应用部门	纤维加工	黏合剂	乳化剂	石油化工	制革	造纸	建筑	其他
应用比例(%)	28	21	8	8	5	7	3	20

虽然 PVA 存在退浆性能差和环境保护等方面的问题,但没有其它类浆料可以与 PVA 的上浆性能及在改善淀粉浆料的浆膜性能方面相媲美,所以至今仍较广泛使用,而且在某些领域还有增加的趋势。PVA 一般都是在碱性条件下用氧化剂退浆,由于聚乙烯醇为高分子聚合物,所以用一般的方法很难进行降解,而且退浆废液中的 PVA 难以被一般的微生物分解,会对环境造成一定的污染。因此,近年来日本、美国、德国等国相继开展了对 PVA 改性、回收循环再利用和降解的研究。

## 1.4 退浆废水的特性及其处理方法

### 1.4.1 退浆废水特性

纺织工业的废水主要来自染整工段,在棉纺织品印染工序里,前处理废水(退浆、煮炼、丝光、漂白废水)产生的 COD 数量占到 COD 总排放量的 60~70%,其中退浆废水大约占 80%,相当于占整个印染工序的 COD 排放总量的 50~55%,而退浆废水水量只占印染废水总量的 15%左右。

退浆废水是碱性的有机废水,含有各种浆料的分解物、纤维屑、酸和酶等污染物,废水颜色呈淡黄色。退浆废水的污染程度和性质,因浆料的种类和成分而异。目前工业上常用的浆料的市场比例如表 1-2,可见大约有 42%的浆料中含有 PVA。1954 年前我国多用天然淀粉,淀粉浆料的  $BOD_5/COD$  为 0.3~0.5,20 世纪 70 年代主要使用化学浆料聚乙烯醇 PVA,其  $B/C$  小于 0.1,使废水的可生化性大大降低,增加了处理难度;近年来,改性淀粉逐渐有取代化学浆料的趋势,其可生化性较好, $B/C$  比为 0.5~0.8。表 1-3 为国内几种常见浆料的  $BOD_5$  和 COD 值(其中浆料浓度为 100mg/L)<sup>[17]</sup>。

表 1-2 工业上常用的浆料的市场比例

序号	主要成分	市场上的比例 (%)
①	淀粉或改性淀粉	50
②	淀粉或改性淀粉+PVA	25
③	淀粉或改性淀粉+丙烯酸类	8
④	PVA	8
⑤	PVA/CMC (羧甲基纤维素)	4
⑥	淀粉或改性淀粉+PVA 及丙烯酸类	4

 表 1-3 几种常见浆料的 BOD<sub>5</sub> 和 COD 值

序号	浆料名称	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	COD <sub>cr</sub> (mg/L)	B/C
①	可溶性淀粉	55	81	0.68
②	海藻酸钠	<5	55	<0.09
③	羧甲基纤维素 (CMC)	0.9	79	0.01
④	聚乙烯醇 (PVA)	1.6	149	0.01

由表 1-3 可见, PVA 的可生化性极低, 处理难度大, PVA 已经成为我国是印染废水难处理的重要原因之一, 任何单项技术均难以一次处理达标的。

#### 1.4.2 退浆废水处理方法及选择

国内外对含 PVA 废水的治理进行了较多研究, 处理方法基本上分为两大类, 即物化法和生化法。物化法中主要有泡沫分离、超滤盐析、氧化剂氧化、微波辐射、光催化等技术。生化法常采用活性污泥法、利用微生物的新陈代谢作用、通过分离高效 PVA 降解菌的生物强化技术, 来降解 PVA。

##### (1) 生化法

PVA 废水相对好氧速率大于内源呼吸好氧速率, 即 PVA 对微生物无毒, 但在高浓度 PVA 浆料只能溶于高温热水中, 在生化处理中, 随着温度的降低, 呈胶状析出, 微生物难以破开其中的反应键<sup>[16]</sup>, COD 较高, B/C 比较低, 因此难以被生物降解。若用生化法, 需选择合适的预处理技术, 增加可生化性, 是处理

的关键。

徐一飞采用缺氧反硝化—接触氧化系统处理含 PVA 废水, 处理后 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达到 96.3%。谢冰等<sup>[14]</sup>采用混凝气浮+兼氧生化作为废水的预处理措施, 后续生物接触氧化和氧化塘, 可使得出水的 COD 浓度低于 150 mg/L<sup>[19]</sup>。

但生化法对废水的水质要求比较高, 目前一般印染厂的退浆废水往往是多种废水混合在一起, 降解耗时长。且退浆废水的排放通常是季节性的, 是经常变化的, 往往会因措施滞后而达不到预期效果。

## (2) 膜法

膜法是一种较好的方法, 不需要外加其它的药品和设备, 操作简便, 耗能低<sup>[20]</sup>。董声雄等<sup>[5]</sup>采用中空纤维超滤膜装置, 研究了料液运行时间、膜两侧压差、温度、主流液循环流量对渗透通量及截留率的影响, 解决工业上 PVA 退浆废水的处理。美国某纺织印染厂采用超滤膜装置将含 PVA 质量分数为 1% 的退浆废水浓缩至 10%, 其处理量为 4.5m<sup>3</sup>/h, 浓缩液产量为 0.45m<sup>3</sup>/h, 运行最高压力为 7×10<sup>5</sup>Pa, 浓缩液回用到棉布退浆<sup>[21]</sup>。S. H. Lin 等人研究发现, 采用分子截留量为 3 万的聚砜纤维膜的超滤设备, 在压力为 2×10<sup>5</sup>Pa、温度 80℃、搅拌速度为 200r/min 情况下, COD 去除率可达 87.5%<sup>[22]</sup>。

然而, 一般膜装置运行半年后, 只采用透过液反冲洗的清洗方法已不能保持膜的通量稳定, 需采用药剂清洗, 膜的污染比较严重<sup>[23]</sup>, 这一问题尚未很好解决。而且, 国内目前还未开发出高质量的超滤膜装置, 需从国外引进成套的工艺设备, 价格必然不菲。如湖南湘潭某印染厂 90 年代引进美国 ABCOR 公司超滤膜设备, 耗资约 50 万美元。

## (3) 高级氧化技术

近年来, 高级氧化技术 (AOPs) 在处理难降解有毒有害废水中得到了成功的应用<sup>[24]</sup>。它是通过诸如双氧水的光解、TiO<sub>2</sub> 的光催化、臭氧的光解等方法产生 OH 自由基, 从而诱导并激发了氧化反应的进行。根据雷乐成等研究<sup>[25]</sup>, Fenton 氧化, 尤其是在紫外和可见光辐射下的光助 Fenton 氧化技术处理难降解的 PVA 高分子退浆废水, 氧化效率有极大提高。在低浓度亚铁离子、理论双氧水加入、中压紫外和可见光汞灯的辐射、反应时间 0.5h, 溶解性有机碳去除率达 90% 以上。

高级氧化法效果虽好,但处理费用较高,大多离实际应用还有距离,不利于工业上的推广应用。

#### (4) 盐析回收法

国内在九十年代初开始有采用投加硫酸钠和硼砂等化学混凝法回收退浆废水中的PVA的报道。当盐类的浓度足够大,盐离子可以产生很强的水合能力,借助于其自身的极性作用,将大量的水份吸附到自己的周围,从而导致PVA发生脱水沉淀,这是盐析作用<sup>[26]</sup>。

通常在PVA水溶液中加入的凝结剂是由盐析剂和胶凝剂构成,盐析剂通常是元素周期表中第I或第II族金属元素的无机盐,硫酸钠是一种较为经济有效的盐析剂。但是若只用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 回收PVA,其用量很大,药剂费较高,因此不能单纯采用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 进行凝聚回收。经实验发现,若单纯使用硼砂,即使硼砂的投加量很高,也只能产生胶凝作用,而不能使PVA结团析出<sup>[27]</sup>。根据闫德顺<sup>[28]</sup>,刘三学等研究,使用硫酸钠12g/L,硼砂1.2g/L,反应温度 $t=30^\circ\text{C}$ ,当PVA浓度较高时,PVA回收率可达86%,但出水盐类浓度较高,COD去除率不高。

目前盐析法的不足之处主要是使用的凝结剂(一般为硫酸钠和硼砂)消耗量大,处理后盐类浓度很高,对后续生化处理不利,且设备耗电多。

### 1.5 研究的目的是和意义

从前人的研究结果来看,超滤法、高级氧化法对高浓度PVA印染废水处理都有良好的处理效果,但在实际工程中运用都有一定困难,不管从投资成本、运行费用还是维护管理方面都有一定难度。因此研究开发经济实用的聚乙烯醇的去除回收方法,不仅可以降低后续废水处理难度,同时还可以得到较好的社会、经济效益。

本文选用盐析法对处理回收退浆废水中PVA进行研究,主要出于以下几个方面的考虑:

(1) 由于退浆废水中,除PVA外,还含有CMC和表面活性剂等难降解物质,COD浓度高、可生化性差,用单一的生化法难处理,且耗时长,COD去除效率一般不高,很难达到排放标准。因此PVA退浆废水在处理前应尽量将PVA从废水中去除,盐析法操作简易,对盐析工艺条件作一定的改进,可去除废水中大部

分 COD, 盐析法作为预处理方法具有很大的优势。

(2) 若能从退浆废水中回收大部分 PVA, 则在治理污染的同时, 可以变废为宝, 既可以减少污染源, 又能获得一定的经济效益。在退浆废水中, 除 PVA 外, 还含有 CMC 及淀粉, 故考虑可将废水中 PVA 回收用做粘合剂或其他领域中。因此作盐析法处理回收退浆废水中 PVA 的研究, 不仅有较好的环境与经济效益, 而且具有十分重要的实践意义。

因此, 本课题的内容包括以下几个方面:

1. 研究分析 PVA 与 COD 之间的关系曲线, 确定 PVA 浓度的测定方法、COD 的测定方法;
2. 分别从硫酸钠浓度、硼砂浓度、pH、反应温度、反应时间、废水中 PVA 浓度等方面进行研究分析, 得出盐析法的初步工艺条件;
3. 通过对盐析剂组成及配比的进一步研究, 确定新型盐析剂的组成, 并得出最佳工艺条件下的 COD 去除率和 PVA 回收率;
4. 采用乌氏粘度计及回转粘度计测定处理回收得到的 PVA 颗粒的分子量及粘度, 并与 PVA 原浆液的分子量和粘度进行比较分析;
5. 采用电镜扫描 (SEM) 和红外光谱 (IR) 对最佳工艺条件下处理回收得到的 PVA 的结构性能进行分析讨论。

## 参考文献

- [1] 薄国柱, UBF 厌氧复合反应器处理高浓度退浆废水试验研究, [学位论文], 河海大学, 2005
- [2] 2006—2007 年中国纺织行业投资及市场分析研究报告, 中国纺织行业, 2006
- [3] 张斌, 周永元, 浆纱污染与环境保护[J], 棉纺织技术, 2003, 31(7):17~20
- [4] 沈剑虹, 王菊萍, 纺织厂退浆废水的预处理[J], 沙洲职业工学院学报, 2003, 6(2):21~22
- [5] 董声雄, 龚琦, 赵素英等, 超滤法分离 PVA 退浆水的研究[J], 纺织学报, 2004, 25(2):73~74
- [6] 厉成宜, 范雪荣, 王强等, 退浆废水中 PVA 对环境的影响及其降解性能[J],

- 印染助剂, 2007, 24(6):7~10
- [7] 周永元, 洪仲秋, 万国江等, 纺织上浆疑难问题解答[M], 中国纺织出版社, 2005, 4~5
- [8] 郭腊梅, 周永元, 纺织发展与经纱上浆趋势[J], 纺织导报, 1997, (5):29~30
- [9] 周永元, 纺织经纱上浆的进展和建议[J], 纺织导报, 2001, (5):110~116
- [10] 张毅, 退浆废水中聚乙烯醇的回收, [学位论文], 东华大学, 2005
- [11] Tatsuma Mori. Enzymatic desizing of polyvinyl alcohol from cotton fabrics. J. Chem. Tech. Biotechnol, 1997, 68, 151~156
- [12] W.B, Achwa. Enzymatic treatment for removal of impurities and softening of cotton, Colourage Now, 1993, 23~24
- [13] Lawrence E. Bowman. Sizing and desizing polyester/cotton blend yarns using liquid carbon dioxide. Textile Research Journal, 1996, 66(12):795~802
- [14] Bakowski W. Plasma treatment of textile-potential application and future prospects. Textile Chemist and Colorist, 1973, 11(5):239~248
- [15] 高卫东等. 经纱上浆浆料及浆纱机的现状与发展[J]. 天津纺织工学院学报, 1998, 17(4):108~112
- [16] 孙文凤, 粘度法测定聚乙烯醇分子量实验中正丁醇的影响, 青海大学学报, 2006, 24(4):74~76
- [17] 周永元. 纺织浆料学[M]. 中国纺织出版社, 2004
- [18] 盛季陶. PVA 退浆废水预处理研究[J]. 东华大学学报. 2002. 28(1):102~104
- [19] 徐一飞. 难降解 PVA 退浆废水的处理[J]. 江苏环境科技, 2004, 17(2):26~27
- [20] Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology[M]. Dordrecht Netherlands, 2001
- [21] John J. Porter. Recovery of polyvinyl alcohol and hot water from the textile wastewater using thermally stable membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 151: 45~53

- [22] S.H. Lin, W.J. Lan. Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects membrane type and operating conditions[J]. Separations Technology. 1995(5): 97~103
- [23] 刘延惠等. 超滤回收聚乙烯醇退浆水的研究[J]. 环境化学, 1984 (5): 9~12
- [24] Lin S.H,Lo C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater [J]. Wat.Res., 1997.31(8) :2050~2056
- [25] 雷乐成, 汪大翠. PVA 退浆废水的光助 Fenton 高级氧化技术处理[J]
- [26] 徐竟成, 郑涛. 印染退浆废水中聚乙烯醇的回收与利用[J]. 化工环保, 2004, 24: 286~288
- [27] Yamagata, Totaro Banno, Shuji. Process for separating polyvinyl alcohol from its solution[P]. United States: 4078129, 1978
- [28] 闫德顺. 凝结法回收退浆废水中的聚乙烯醇[J]. 纺织学报, 1984, 5(8) : 42~46



## 第二章 PVA 浓度及 COD 测定方法的确定

### 2.1 实验药品与仪器

#### 2.1.1 实验药品和规格

聚乙烯醇 (PVA)	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
重铬酸钾	中国医药 (集团) 上海化学试剂公司	分析纯
硫酸 ( $H_2SO_4$ )	上海试剂四厂昆山分厂	分析纯
硫酸亚铁铵	国药集团化学试剂有限公司	化学纯
碘 ( $I_2$ )	上海精化科技研究所	分析纯
碘化钾 (KI)	上海试剂一厂	分析纯
硼酸 ( $H_3BO_3$ )	上海东懿化学试剂公司	分析纯
硼砂	上海巨枫化学技术有限公司	分析纯
PAC	上海巨枫化学技术有限公司	化学纯
氢氧化钠 (NaOH)	上海东懿化学试剂公司	分析纯
氢氧化钙 ( $Ca(OH)_2$ )	上海奉贤城试剂厂	化学纯
氯化钠 (NaCl)	上海试剂三厂	分析纯
碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ )	上海虹光化工厂	分析纯
pH 试纸	上海试剂三厂	

#### 2.1.2 实验主要仪器

TU-1810 紫外可见分光光度计	北京普析通用仪器有限责任公司
微波炉 WP800T	佛山市顺德区格兰仕微波炉电器有限公司
消解罐 (聚四氟乙烯)	江西上饶泰东防腐设备有限公司
电动搅拌器 JJ-1	江苏省金坛市恒丰仪器厂
FA1004 型电子天平	上海良平仪器仪表有限公司
DK-S24 电热恒温水浴锅	上海精宏实验设备有限公司
DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱	北京金紫光科技发展有限公司

电导率仪	上海精密仪器仪表有限公司
乌氏粘度计	上海思尔达科学仪器有限公司
回转粘度计	广州市正一科技有限公司
NEXUS670 傅立叶变换红外—拉曼光谱仪	美国 Nicolet 公司
JOEL 扫描电子显微镜—能谱仪	日本 JOEL 公司
实验室基本实验仪器	

## 2.2 溶液中 PVA 浓度的测定

### 2.2.1 实验原理

目前, PVA 的含量可用“铬酸法”进行分析, 但其缺乏定量的分析方法<sup>[1]</sup>。而采用分光光度法定量测定 PVA, 是可靠的分析监测方法。

早在 1927 年就有人发表了关于 PVA 遇碘会变蓝的文章, 后来陆续的研究报告证实, 在硼酸存在的条件下, PVA 与碘生成稳定的蓝绿色化合物, 该有色化合物的颜色深度与水中 PVA 含量呈线性正比<sup>[2]</sup>。分光光度法是基于分子对光的选择性吸收建立起来的分析方法, 其基本原理是当一束平行的单色光照射到任何均匀、非散射的溶液时, 光的一部分被溶液中的吸光物质选择性吸收, 另一部分透过溶液, 从而使透过光强度减弱。当入射光波长一定时, 其定量关系可用朗伯—比耳定律表示:

$$A = \lg(1/T) = ECL \quad (2-1)$$

式中: A—吸光度;

T—透光率;

E—吸光系数;

C—吸光物质的浓度;

L—吸收层厚度。

对于水中存在淀粉与碘生成蓝色化合物的干扰, 可用盐酸水解的方法对淀粉进行预处理, 排除蓝色光的干扰。因此溶液中的 PVA 浓度, 可采用分光光度法测定。

聚乙烯醇晶体中有大量的氢键, 使其熔点高达 230℃, 也正是聚乙烯醇晶

体中大量的氢键控制了聚乙烯醇在水中的溶解,即使无定形部分已经溶解,如果晶体结构没有完全破坏,聚乙烯醇也不能溶解。即聚乙烯醇的分子链间的氢键必须被高分子链—水所形成的氢键代替后,聚乙烯醇才能被水完全溶解。

### 2.2.2 实验步骤及结果

#### (1) 试剂的配制

**PVA 标准液:** 取分析纯级上浆用 PVA 粒若干,置于烘箱内,在 100~105℃烘 2~3h,冷却后,准确称取 0.1000g,加入蒸馏水,加热至溶解,冷却后,稀释移至 1000ml 容量瓶中。制得 100mg/L 的 PVA 标准液。测定时环境温度可选用 20℃,与废水 BOD<sub>5</sub>测定的恒温室条件相同,以方便工作。

**硼酸溶液:** 称取分析纯级硼酸 40.00g 溶于蒸馏水中,稀释至 1000ml。

**碘溶液:** 溶解 20.00~25.00g 碘化钾于少量水中,加入 12.70g 碘使其完全溶解后,稀释至 1000ml。

**PVA 标准系列溶液:** 先从标准 PVA 溶液中分别取 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00ml (共 10 只) 加入相应编号的 10 只 50ml 容量瓶中,加蒸馏水稀释至 20ml 左右,再加入硼酸溶液 15.00ml,碘溶液 3.00ml,用蒸馏水稀释至 50ml,并摇匀,得到一系列颜色逐渐加深的蓝绿色溶液。在另一只 50ml 容量瓶配空白试剂作为参比溶液。

#### (2) 测定波长的确定

像任何有色溶液一样,PVA 与碘在硼酸介质中所形成的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-PVA-I<sub>2</sub> 蓝绿色络合物,对于不同波长单色光的吸收具有选择性,实验中需确定其最大吸收波长 λ<sub>max</sub>,以便提高分光测定的灵敏度。

实验中,取 PVA 标准系列溶液的 4# 样品,用 1cm 比色皿在不同波长下测定相应的吸光度,取吸光度最大时为测定波长。结果如表 2-1 及图 2-1。

表 2-1 不同波长相应吸光度的测定

λ (nm)	440	460	480	500	520	540	560	580
A	0.047	0.089	0.112	0.128	0.138	0.144	0.152	0.167
λ (nm)	600	620	640	660	680	700	720	740
A	0.186	0.206	0.234	0.260	0.272	0.270	0.252	0.227

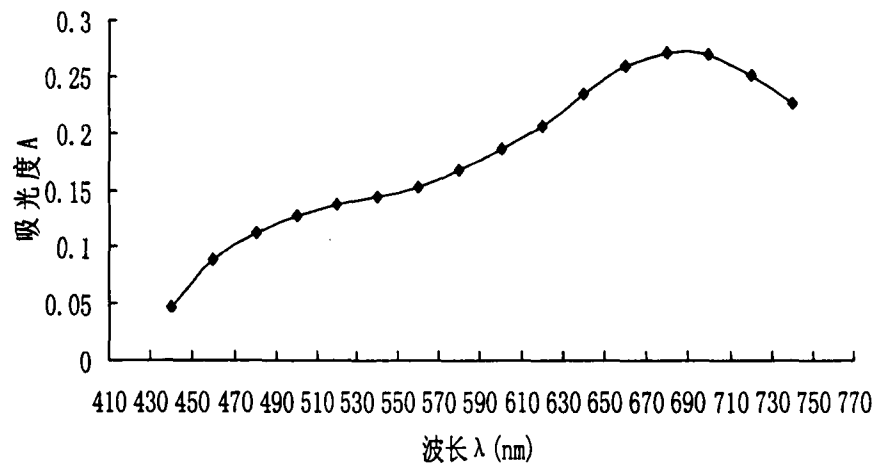


图 2-1 波长  $\lambda$  - 吸光度 A 的关系曲线

由表 2-1 及图 2-1 可知, PVA 与碘生成蓝绿色络合物在波长  $\lambda = 690\text{nm}$  处吸收最大, 故在实验中以  $690\text{nm}$  为测定波长。

### (3) 标准曲线的绘制

将上述 (1) 中已经配好的加入硼酸和碘液的 PVA 标准系列溶液容量瓶中的溶液静置 15~30min 后, 分别用 1cm 比色皿在  $20^\circ\text{C}$  条件下, 于  $\lambda_{\text{max}} = 690\text{nm}$  处, 测定其吸光度 A (如表 2-2 所示), 并将其绘制成吸光度 A-体积 V 的工作曲线 (如图 2-2 所示)。

表 2-2 标准 PVA 溶液的吸光度 (PVA 浓度:  $100\text{mg/L}$ )

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度 A	0.069	0.147	0.205	0.276	0.355	0.433	0.504	0.583	0.667	0.732

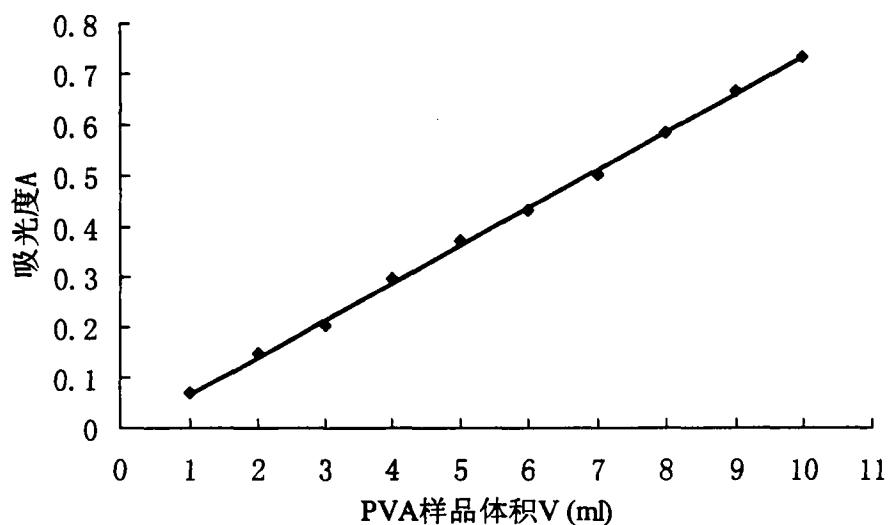


图 2-2 吸光度 A-体积 V 的关系曲线

根据朗伯—比耳定律  $A = \lg(1/T) = ECL$ ，在实验条件恒定的状况下，吸光度  $A$  与吸光物质的浓度  $C$  呈正比，即吸光度  $A$  与形成的蓝绿色络合物浓度成正比，而络合物浓度与 PVA 的量呈线性关系，所以，吸光度  $A$  与 PVA 的量呈线性关系。由最小二乘法拟合得出线性回归方程： $y = 0.0743x - 0.0115$ ，相关系数  $R=0.9991$ ，即测定废水时数据稳定。

#### (4) 废水中 PVA 浓度的测定

取适量模拟废水（体积为  $V_{\text{试}}$ ）于 50ml 容量瓶中（此溶液稀释至刻度后 PVA 质量浓度宜控制在 0~30mg/L，大于者必须稀释），加蒸馏水稀释至 20ml 左右，再加入硼酸 15.00ml、碘液 3.00ml 稀释至 50ml，摇匀。在 690nm 处，用 1cm 比色皿测出其吸光度  $A_x$ 。

然后对照 PVA 标准曲线或用计算公式得出相应的标准 PVA 的体积  $V_x(\text{ml})$ ，通过下式可计算得到废水中 PVA 的浓度：

$$\text{PVA (mg/L)} = \frac{100\text{mg/L} \times V_x}{V_{\text{试}}}$$

### 2.2.3 影响因素讨论

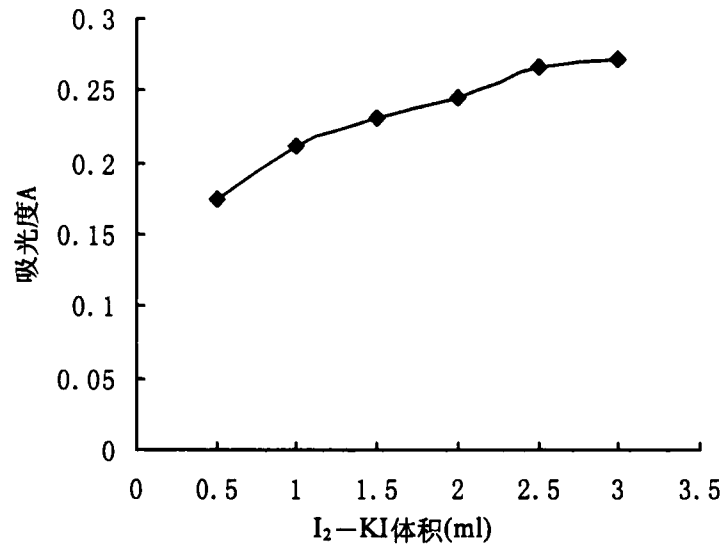
#### (1) 显色剂 $I_2$ 加入量

$H_3BO_3-PVA-I_2$  的蓝色反应络合物，其吸收光谱中，随着硼酸与碘—碘化钾的用量的不同，其最佳波长可由 480nm 变化至 700nm，因此硼酸与碘—碘化钾的用量必须准确称取。

于 6 个 50ml 容量瓶中吸入 2.00ml PVA 标准溶液，加入 10ml 硼酸溶液，然后分别加入碘—碘化钾溶液 0.50ml，1.00ml，1.50ml，2.00ml，2.50 ml，3.00 ml，用蒸馏水稀释至刻度。于 690nm 处测定各溶液的吸光度  $A$ （见表 2-3），做出  $A-V_{I_2-KI}$  的关系曲线（见图 2-3）。

表 2-3 显色剂  $I_2$  加入量与吸光度  $A$  的关系

$V_{I_2-KI} (\text{ml})$	0.5	1	1.5	2	2.5	3
$A$	0.175	0.211	0.232	0.246	0.266	0.271


 图 2-3 显色剂 I<sub>2</sub> 加入量与吸光度 A 的关系曲线

实验表明, 显色剂碘-碘化钾的用量增加, 吸光度也增加, 这是由于 PVA 与 I<sub>2</sub> 反应生成蓝色络合物。碘投加量在 1.00ml 的范围内时, 溶液吸光度上升。随着碘投加量的继续增加, 吸光度逐步稳定达到最大值。由上图可看出, 显色剂用量为 3.00ml 时, 显色最为灵敏<sup>[3]</sup>。

## (2) 硼酸浓度

溶液的酸度对于比色液的比色也将产生影响, 如果酸度过低, 比色液的发色不充分, 而如果酸度过高, 将导致比色液不稳定, 会有蓝色细颗粒状沉淀生成<sup>[4]</sup>。

在 9 个 50ml 容量瓶中各加入 PVA 标准溶液 5.00ml 及碘-碘化钾溶液 3.00ml, 然后分别加入不同量的硼酸 2.00ml, 4.00ml, 6.00ml, 8.00ml, 10.00 ml, 12.00ml, 14.00ml, 16.00ml, 18.00ml, 用蒸馏水稀至刻度。于 690nm 处测定各溶液的吸光度 A (见表 2-4), 做出 A-V<sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></sub> 的关系曲线 (见图 2-4)。

表 2-4 硼酸浓度与吸光度 A 的关系

V <sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></sub> (ml)	2	4	6	8	10	12	14	16	18
A	0.109	0.159	0.232	0.276	0.300	0.320	0.330	0.332	0.306

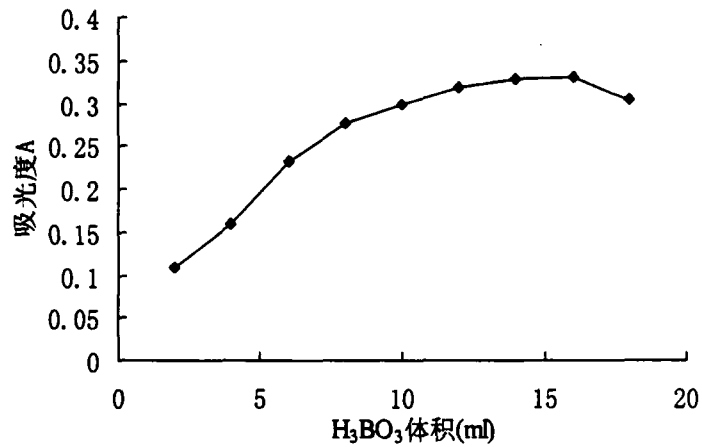


图 2-4 硼酸浓度与吸光度 A 的关系曲线

吸光度随着硼酸浓度的增加而增加,对于质量分数为 3.8%的硼酸溶液而言,当加入硼酸体积在 10.00~20.00ml 之间时,吸光度的增加相对较小。因此,在定量分析 PVA 的含量时采用 15.00ml 硼酸溶液作为测定的标准。

### (3) 放置时间

在 50ml 容量瓶中各加入 PVA 标准溶液 2.00ml 及碘-碘化钾溶液 3.00ml,用 1cm 比色皿在 690nm 处测定不同时间间隔下其吸光度 A (如表 2-5),得出 A-t 关系曲线 (如图 2-5)。

表 2-5 放置时间 t 与吸光度 A 的关系

t (分)	2	5	10	15	20	25	30
A	0.169	0.345	0.324	0.322	0.323	0.321	0.31

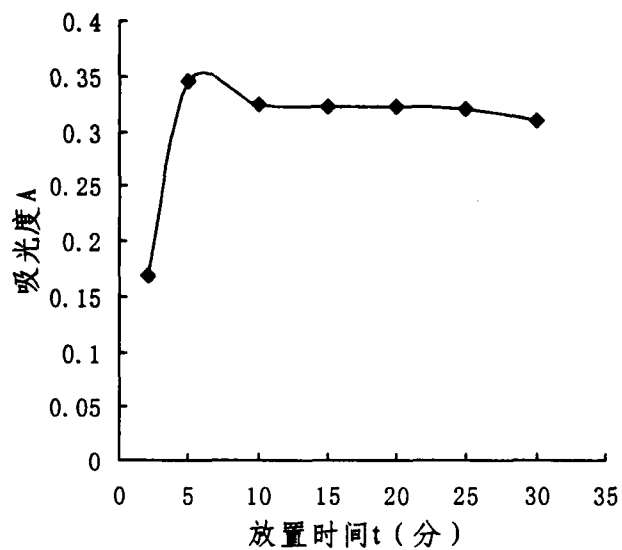


图 2-5 放置时间 t 与吸光度 A 的关系

由图可知, 该络合反应仅需 5 分钟即可完成, 并能稳定 30 分钟左右。实验中可选择静置时间为 10 分钟。因此测定时应尽量保证实测样品之间以及实测样品与绘制标准曲线的测定时的反应时间的一致性。

#### (4) 温度

温度的变化也将对比色液的比色产生影响, 为了保证测定的精确度, 建议分析时采用的环境温度为 20℃, 因为在 20℃ 时, 吸光度与废水中 PVA 浓度呈线性关系, 另外该温度也是废水水质指标 BOD<sub>5</sub> 的测定环境温度。在实验中发现, 在 18~22℃ 范围内, 吸光度与废水中 PVA 浓度均呈现良好的线性关系, 当温度上升时, 待测液的吸光度将会随之下降, 而当温度下降时, 吸光度反而上升。所以在样品的实际测定时, 其测试温度应与绘制标准曲线时的温度保持一致。

### 2.3 溶液 COD 的测定

#### 2.3.1 COD 测定方法的选择

化学耗氧量(COD)是指在一定条件下, 氧化 1 升水样中溶解性或悬浮性物质所消耗氧化剂的量, 以氧的 mg/L 表征。水中还原性物质包括有机物, 也包括一些无机物, 如硝酸盐, 硫化物等。由于水体中有机污染极为普遍, 故通常以 COD 作为有机污染的综合指标。但只能反映能被氧化剂氧化的有机物。另外, 化学耗氧量测定方法的特点是在给定条件下加氧化剂于水样中。所谓给定条件就是指测定时用的氧化剂的种类, 浓度, 加热方式, 作用时间, pH 值大小等, 在测定时应该严格遵守给定条件。因此单从化学耗氧量的值并不能准确地反映出水中有机污染状况, 但目前还没有更好的评估指标<sup>[6]</sup>。

COD 测定方法已有多种, 从经典的重铬酸盐法(GB11914-89), 到各种快速法和比色法, 均得到较广泛的应用<sup>[6], [7]</sup>。现将各种测定方法作一比较列表 2-6。



表 2-6 COD 常見測定方法比較

方法	重鉻酸鉀法	庫仑法	催化快速法	密封催化消解法	節能加熱法	比色法
來源	GB11914-89	《水和廢水監測分析方法（第三版）》	《水和廢水監測分析方法（第四版）》	《水和廢水監測分析方法（第四版）》	《水和廢水監測分析方法（第四版）》	美國 HACH 公司儀器
消解時間	2h	15min	10min	15min	2h	2h
消解容器	250ml 燒瓶	150ml 燒瓶	10ml 加熱管	50ml 加熱管	250ml 加熱管	10ml 加熱管
優缺點	氧化完全，測定準確，重現性好，測定時間長，試劑用量大，汞鹽會造成二次污染。	方法較簡便快速，試劑用量較少，汞鹽會造成二次污染。	優點同庫仑法，汞鹽會造成二次污染，比色後含六價鉻廢液需集中處理。	用硫酸鋁鉀和鉬酸鉍代替硫酸銀，使費用降低。缺點同催化快速法。	用空氣代替水冷凝，適用於缺水地區，操作煩瑣其餘同重鉻酸鉀法。	方法簡便，儀器便於攜帶，需先估量水樣 COD 濃度。其餘同催化快速法。

现在国内水环境监测部门大多采用重铬酸钾法测定 COD, 此方法需要经过高温加热回流 2 小时后, 再用化学滴定方法进行测定, 耗时耗电。而逐渐出现的微波消解法<sup>[8]~[10]</sup>, 可以将消解时间缩短至 15 分钟以内, 同时, 强酸试剂消耗量小, 减少了操作的危险性, 微波消解法原理及操作接近 GB 11914-89 方法, 易于理解和掌握。虽然两种方法测定出的结果存在一定的差别, 但并不是很大, 在处理模拟废水阶段更为主要的是观察分析不同操作条件下数据的变化规律, 以便找到最佳操作条件, 因此可以用此简便方法来快速测定模拟水样的 COD。

实验原理: 该仪器法测定 COD 时使用的试剂与重铬酸钾法基本一致, 采用的也是浓硫酸—重铬酸钾消解体系, 水样经微波加热消解后, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵回滴, 根据消耗硫酸亚铁铵的量计算出 COD 的浓度。本装置(包括微波消解炉、聚四氟乙烯消解罐)是用频率为 2450MHz 的微波能量进行加热, 使反应液分子产生高速摩擦运动, 温度迅速升高, 同时采用密封消解的方式, 使消化罐内部的压力迅速提高到 203kPa, 在高温高压条件下进行样品消解, 缩短了时间, 提高了效率, 使用该仪器同时测定 12 个样仅需消解 15min, 同时还可以抑制氯离子被氧化成氯气。

适用范围: 微波消解法适用于各种类型的含 COD 值大于 30 mg/L 的水样, 对未经稀释的水样的测定上限为 1280mg/L。如果水样中 COD 含量较大, 则需稀释后再进行测定。微波消解法不适用于含氯化合物大于 2000mg/L(稀释后)的含盐水, 若氯离子浓度过高时, 可视实际情况稀释水样或补加适量的硫酸汞, 若少量沉淀出现, 亦不影响测定。

### 2.3.2 微波消解法测定步骤

#### (1) 实验试剂

① 消解液(重铬酸钾标准液  $C_{1/6K_2Cr_2O_7}=0.2\text{mol/L}$ ): 称取预先在  $102^\circ\text{C}$  下烘干 2h 的基准重铬酸钾 9.806g, 边搅拌边慢慢加入浓硫酸 250ml, 冷却后, 移入 1000ml 容量瓶, 稀释至刻度摇匀。

② 催化剂(硫酸—硫酸银): 于 500ml 浓硫酸中加入 5g 硫酸银, 放置 1—2 天, 不时摇动使其溶解。

③ 试亚铁灵指示剂: 称取邻菲罗啉 ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ) 1.485g, 硫酸亚铁

(FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 0.695g 溶于水中，稀释至 100ml，贮于棕色瓶中。

④ 硫酸亚铁铵标准溶液：称取 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe (SO<sub>4</sub>) · 6H<sub>2</sub>O 16.6g 溶于水中，边搅拌边加入浓硫酸 20ml，冷却后移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。其浓度为 0.042mol/L，临用前用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法：准确吸取 5.00ml 重铬酸钾标准溶液 (0.200mol/L) 于 150ml 的锥形瓶中，加入蒸馏水稀释至约 30ml 左右，缓慢加入浓硫酸 5ml，混匀，冷却后，加入 2 滴试亚铁灵指示剂(约 0.10ml)，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝色至红褐色即为滴定终点。则硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 C 为

$$C = (0.200 \times 5.00) / V \quad (2-2)$$

式中 V——硫酸亚铁铵标准溶液滴定用量，ml

## (2) 实验步骤

① 用移液管吸取水样 5ml 置于消解罐中，准确加入 5.00ml 的重铬酸钾消解液和 5.00ml 的催化剂，摇匀。并按此方法配置空白一个。

② 旋紧密封盖，注意使消解罐密封良好，将罐均匀放置入微波炉玻璃盘上，在离转盘边缘约 2cm 的圆周上单圈排好。

③ 样品的消解时间取决于放置的消解罐数目，消解不同数目样品(不得少于 3 个)，按表 2-7 设置消解时间。

表 2-7 消解罐数目对应的消解时间

消解罐数目(个)	3	4	5	6	7	8	9	10
消解时间(分钟)	6	7	8	9	11	12	13	14

④ 滴定法测定 COD 的结果。消解完成后的消解罐内反应液温度高并有压力，用水冷却后方能打开。将反应液转移到 150ml 的锥形瓶中，用蒸馏水冲洗消解罐和帽 2~3 次，冲洗液并入锥形瓶中，控制体积约 30ml，加入 2 滴试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量，按下式计算出 COD<sub>Cr</sub> 的值。

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = [(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000] / V_{\text{水}} \quad (2-3)$$

式中： $V_0$ ——空白消耗硫酸亚铁铵标准液体积(ml)  
 $V_1$ ——水样消耗硫酸亚铁铵标准液体积(ml)  
 $C$  ——硫酸亚铁铵浓度(mol/L)  
 $V_*$ ——水样体积(ml)  
 $8$  ——氧的换算系数，氧(1/2)的摩尔质量(g/ml)。

### 2.3.3 COD 和 PVA 浓度关系

#### (1) 实验用 PVA 产生的 COD

由于聚合度不同、醇解度不同，在不同浓度下它们各自所产生的 COD 也不同。本实验中采用的 PVA 是聚合度为  $1750 \pm 50$ ，醇解度 99% 的分析纯级 PVA，下面通过实验分析其与 COD 的关系。

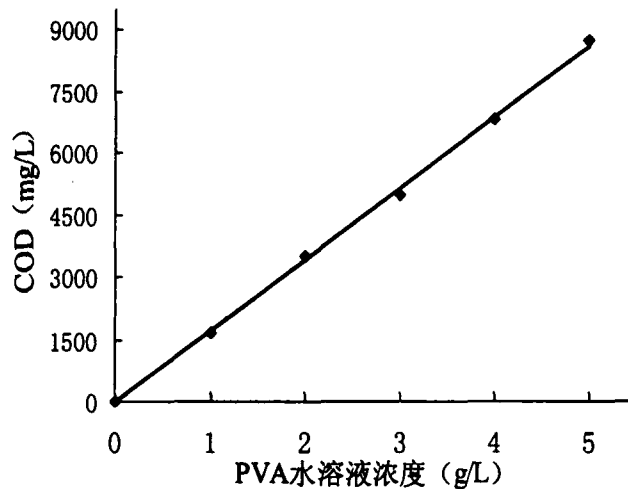
准确称取烘干后的 PVA (聚合度  $DP=1750 \pm 50$ ，分析纯级) 5.00g，加入蒸馏水加热至完全溶解，冷却后，移至 1000ml 的容量瓶中，定容，配制成浓度为 5.00g/L 的 PVA 溶液。再用移液管准确从中移取 10ml、20ml、30ml、40ml、50ml 的 PVA 溶液于五只 50ml 容量瓶中 (分别标记为 1#—5#)，加蒸馏水稀释至刻度，制得浓度分别为 1.00g/L，2.00g/L，3.00g/L，4.00g/L，5.00g/L 的 PVA 溶液。

将上述浓度的 PVA 溶液稀释 100 倍后，分别移取从 1#—5# 容量瓶中吸取水样 5.00ml 置于消化罐中，准确加入 5.00ml 的重铬酸钾消解液和 5.00ml 的催化剂，摇匀。并按此方法配置空白两个。消解后，转移至锥形瓶后，加两滴试亚铁灵，用硫酸亚铁铵进行滴定，测定 COD。

可得实验结果如表 2-8:

表 2-8 实验用 PVA 产生的 COD

PVA 浓度 (g/L)	1	2	3	4	5
COD (mg/L)	1676	3492	4986	6800	8719


 图 2-6 实验用 PVA-COD<sub>Cr</sub> 关系曲线

由图可知, 该模拟实验中所用的 PVA 水溶液的 COD 与 PVA 浓度值成直线关系, 用最小二乘法拟合求得线性比率约为: 1.72kgCOD/kgPVA。

## (2) 不同规格 PVA 的 COD

分别取三个不同纺织厂 PVA 上浆料, 由于聚合度不同、醇解度不同, 在不同浓度下它们各自所产生的 COD 也不同, 不同规格 PVA 与 COD 之间的关系见图 2-6。

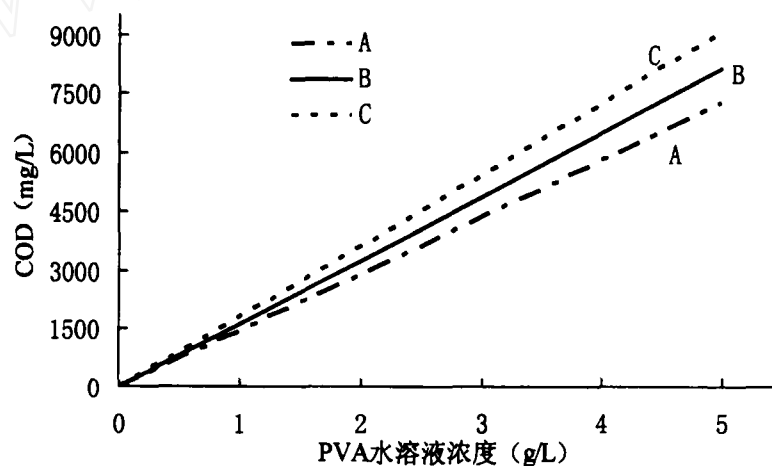


图 2-7 不同规格 PVA 产生的 COD

由图可知, 三种 PVA 水溶液的 COD 与 PVA 浓度值成直线关系, 但斜率不同, 表明不同聚合度的 PVA, 由于醇解度和分子量的不同, 每公斤的 PVA 产生的 COD 值也不同, 其范围大约在 1.4~2.1kgCOD/kgPVA。

## 2.4 本章小结

在本章里,分别确定了 PVA 浓度以及 COD 的测定方法,即分光光度法和微波消解法。建立了吸光度 A—PVA 浓度的标准曲线,这样对于某一模拟水样,只需要选择体积测得其吸光度,就可以通过该 PVA 标准曲线,得出水样的 PVA 浓度,并且详细分析了影响该 PVA 测定方法的各种因素对其影响;再通过比较分析,选择微波消解法来测定 COD,在实验阶段,主要采用的都是模拟废水,用此法大大简化了测定 COD 的时间;最后,通过比较三种不同规格的 PVA 自身产生的 COD 大小,得出每公斤的 PVA 产生的 COD 值范围大约在 1.4~2.1kgCOD/kgPVA。

上述结果表明,以 PVA 为浆料的涤棉退浆废水的 COD 值很高,主要是由 PVA 自身产生的,且 B/C 比很低,可生化性较差,不宜直接进行生化处理。由此更进一步证实本课题研究的问题是目前国内纺织印染行业亟待解决的。由本章所确定的 COD 和 PVA 浓度的测定方法,通过最小二乘法拟合得出线性方程可知,该法测定废水时数据稳定,重现性好,为后面的实验进展奠定基础。

## 参考文献

- [1] 徐竟成,分光光度法测定印染废水中聚乙烯醇含量[J],化工环保,2004,(24):387~388
- [2] 张毅,退浆废水中聚乙烯醇的回收,[学位论文],东华大学,2005
- [3] 王莹淑等,聚乙烯醇废水中浓度的分光光度分析[J],福建环境,2000,17(2):36~38
- [4] 陶虹,织物上 PVA 含量的测定方法[J],印染助剂,1994,11(4):28~31
- [5] 奚旦立,孙裕生,刘秀英等,环境监测(第三版),北京,高等教育出版社,2004. 109~114
- [6] 魏复盛,寇洪茹,洪水皆等.水和废水检测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1997. 354~357
- [7] 袁力,几种 COD 测定方法的比较,环境监测管理与技术,2001,13(2):

37~38

- [8] 李艳红, 刘荃. 微波消解法测定  $\rho$  (COD) [J]. 桂林工学院学报. 2000, 20 (5): 80~82
- [9] 高甲友. 常压微波消解法测定 COD[J]. 中国给水排水. 2002, 18 (4): 82~83
- [10] 董向农, 微波密封消解法测定化学好氧量 (COD<sub>Cr</sub>) [J]. 环境科学与技术. 1997, 79 (4): 30~32

www.cnki.net

## 第三章 盐析法处理回收退浆废水中 PVA

### 初步实验

#### 3.1 盐析法概述

##### 3.1.1 回收基本原理

PVA 属于非离子型聚合物, 电荷对其吸附作用很弱, 因此不能用一般所采用的产电荷的凝聚剂进行凝聚沉淀。但其水溶液会由于受到盐析作用而增稠变浓, 当盐离子浓度足够大时, 可以产生很强的水合能力, 借助自身的极性作用, 将大量水分吸附到自己周围, 从而使 PVA 发生脱水沉淀。

根据 Yamagata 等人 1978 年的专利研究报告可知<sup>[1]</sup>, 通常在 PVA 水溶液中加入的凝结剂是由盐析剂和胶凝剂构成, 盐析剂通常是元素周期表中第 I 或第 II 族金属元素的无机盐、无机铵盐或无机铝盐。根据实际经验, 盐离子的脱水能力与离子的电荷数及半径大小等因素有关, 不同离子的脱水能力不同, 常见离子的脱水能力如下:

阳离子脱水能力大小:  $K^+ > Na^+ > NH_4^+$

阴离子脱水能力大小:  $SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > Cl^-$

在众多比较容易获得的盐类中, 硫酸钠 ( $Na_2SO_4$ ) 是较为经济有效的盐析剂。但是在一定的回收效率要求下, 若只投加硫酸钠, 其用量很大, 药剂费用高, 因此, 不能单纯采用  $Na_2SO_4$  进行凝聚回收。并且从浓度较低的 PVA 溶液中盐析出 PVA, 需要大量的盐, 使用大量的盐使得盐析工艺很难应用到工业规模上去。

由于硼酸盐可以与多元醇络合, PVA 是多元醇, 硼砂可以在 PVA 大分子间产生双二醇型结构, 形成立体交联, 其胶凝作用较大。经实验发现, 若单纯使用硼砂, 当硼砂加入 PVA 水溶液中时, PVA 不会沉淀下来, 只出现凝结成胶现象, 换言之, 当仅加入硼砂时, PVA 只吸收水分子, 并以果冻状滞留在水溶液。即使硼砂的投加量很高, 也只能产生胶凝作用, 而不能使 PVA 结团析出。

考虑上述原因, 选用硼砂和硫酸钠的混合盐类来回收废水中的 PVA 是一种可行的方案。



### 3.1.2 实验水质

由于退浆废水中除 PVA 外还有很多种杂质,且带有颜色,而对环境造成污染的主要是 PVA,因此为了确保数据的准确性,在本实验中,水样采用上浆用 PVA (聚合度为  $1750 \pm 50$ ) 溶液来模拟退浆废水,以排除其它杂质和颜色的干扰和影响。

称取 3.30g 的 PVA 颗粒,加热至完全溶解,搅拌均匀后,放置冷却至  $20^{\circ}\text{C}$  室温,移至 1000ml 的容量瓶中,定容,配制成浓度为 3.30g/L 的 PVA 溶液。根据微波消解法,可以测得溶液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}=5780\text{mg/L}$ 。

根据有关资料的介绍,通常影响退浆废水中 PVA 回收效率的主要因素有:盐析剂的浓度、胶凝剂的浓度、反应温度、溶液 pH 值、反应时间、废水中 PVA 浓度等。本实验就以上因素进一步进行探讨,对 PVA 盐析回收的工艺条件进行实验和讨论。

## 3.2 回收初步工艺条件的研究

### 3.1.1 硫酸钠浓度的影响

固定硼砂的用量(硼砂投加量一般为  $0.50 \sim 1.20\text{g/L}$ <sup>[2]</sup>,本实验中取硼砂的用量为  $1.00\text{g/L}$ ),在室温  $20^{\circ}\text{C}$  下,为使混凝实验充分,控制反应时间在 10min 以上,通过改变硫酸钠的用量(从  $10.00\text{g/L}$  变化至  $18.00\text{g/L}$ ),测定投加不同硫酸钠对析出液吸光度 A 和 COD 的影响,从而得出 PVA 的回收率和 COD 的去除率。

#### (1) 实验步骤

- ①准确称取 5 份 0.28g 的硼砂,分别标为 1#~5#;
- ②准确称取 2.00g, 2.40g, 2.80g, 3.20g, 3.60g 的硫酸钠,分别标为 1#~5#;
- ③在 1# 烧杯中加入约 200ml 的  $3.30\text{g/L}$  PVA 溶液,再先后加入 1#  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 1# 硼砂,搅拌均匀,控制其反应 10min 以上;
- ④反应后的烧杯中,有块状结出。取烧杯中的液体,测出其吸光度 A 和 COD;
- ⑤依次类推,分别测出其它硫酸钠浓度下的析出液吸光度和 COD。

#### (2) 实验结果

根据以上实验步骤得出的实验结果见表 3-1,硫酸钠投加量对 PVA 的回收

率和 COD 的去除率的影响见图 3-1。

表 3-1 硫酸钠投加量对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

硫酸钠投加量 (g/L)	PVA			COD <sub>Cr</sub>		
	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	回收率 (%)	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	去除率 (%)
10	3300	1782	46.01	5780	3290	43.08
12	3300	1428	56.72	5780	2790	51.73
14	3300	1184	64.11	5780	2230	61.42
16	3300	1069	67.60	5780	2150	62.80
18	3300	935	71.66	5780	1905	67.04

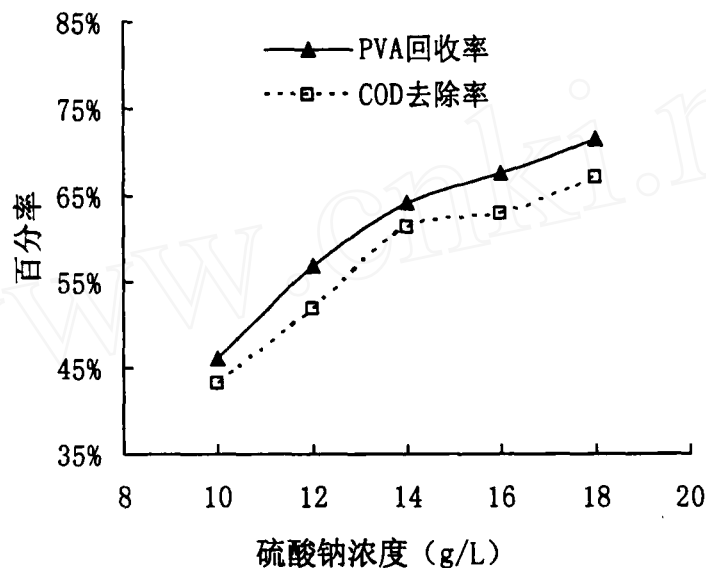


图 3-1 硫酸钠投加量对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

从图 3-1 可看出，硫酸钠用量对 PVA 的回收率和 COD 的去除率有显著性差异。随着硫酸钠用量的增大，PVA 回收率随之增大，而以硫酸钠用量 18.00g/L 时，PVA 的回收率最高，为 71.66%，COD 的去除率为 67.04%；从图中，我们还可以知道，硫酸钠加入量 14.00g/L 时，PVA 的回收率为 64.11%，COD 的去除率为 61.42%，与 18.00g/L 时的处理效果之间差别不大。也就是说，当加入的硫酸钠的量达到了一定数量后，即使再次加大投入的硫酸钠的量，PVA 的回收率却增加的较为缓慢。在试验的条件下，虽然硫酸钠大于 14.00g/L 时，PVA 的产量会比硫酸钠加入量为 14.00g/L 的产量有所提高，但提高 PVA 回收率所产生的

效益已经小于投加硫酸钠的价值。另外，硫酸钠的投加过多的话，使得析出液的盐类浓度很高，从而影响后续的生化处理。因此，鉴于经济效益和设备投资等多方面的原因，选择硫酸钠的投加量为 14.00g/L。

### 3.1.2 硼砂浓度的影响

固定硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的用量为 14.00g/L，在室温 20℃下，反应时间在 10min 以上，通过改变硼砂的用量（从 0.80 g/L 变化至 1.20g/L），测定投加不同硼砂时的析出液吸光度 A 和 COD，从而得出 PVA 的回收率和 COD 的去除率。

#### (1) 实验步骤

- ①称取 5 份 2.80g 的硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )，分别标为 1#~5#；
- ②称取 0.16g, 0.20g, 0.24g, 0.28g, 0.32g 的硼砂，分别标为 1#~5#；
- ③在 1# 烧杯中加入约 200ml 的 3.30g/L PVA 溶液，再先后加入 1#  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 1# 硼砂，搅拌均匀，使其反应 10min 以上；
- ④反应后的烧杯中，有块状结出。取烧杯中的液体，测出其吸光度 A 和 COD；
- ⑤依次类推，分别测出其它硼砂浓度下的析出液吸光度和 COD。

#### (2) 实验结果

根据以上实验步骤得出的实验结果见表 3-2，硼砂投加量对 PVA 的回收率和 COD 的去除率的影响见图 3-2。

表 3-2 硼砂投加量对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

硼砂投加量 (g/L)	PVA			COD <sub>Cr</sub>		
	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	回收率 (%)	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	去除率 (%)
0.8	3300	1628	50.67	5780	2438	57.82
1.0		1548	53.09		2182	62.25
1.2		1210	63.33		1925	66.70
1.4		1039	68.51		1620	71.97
1.6		1149	65.19		1746	69.79

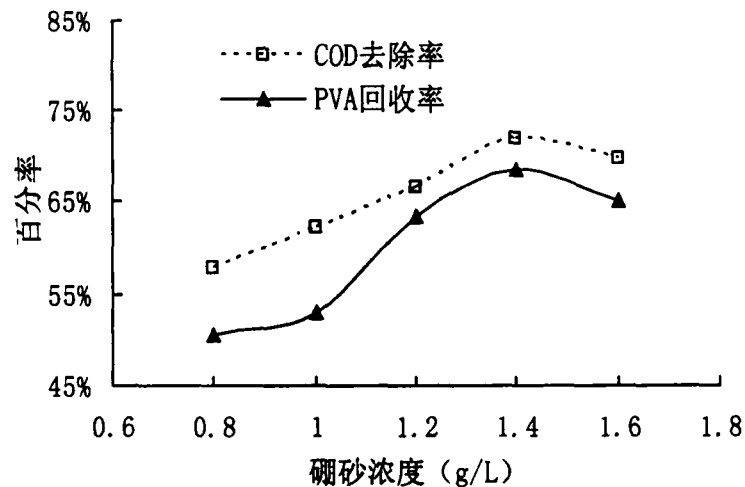


图 3-2 硼砂投加量对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

从图中可以看出，硼砂用量对 PVA 的回收率有显著影响，随着硼砂用量增大，PVA 回收率随之增大，当投加的硼砂量为 1.40g/L 时，PVA 回收率达到了最大，此时回收率为 68.51%（如图 3-1），COD 的去除率为 71.97%，此后，随着硼砂用量的增大，PVA 的回收率反而降低，费用却加大，并使回收得到的 PVA 中硼砂的含量增大，从而影响回收的 PVA 质量。因此，一般选取硼砂的投加量为 1.40g/L 左右。

### 3.1.3 温度的影响

固定硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的用量为 14.00g/L，硼砂的用量为 1.40g/L，反应时间在 10min 以上，通过改变反应的温度（从 20℃变化至 60℃），测定投加不同温度下析出液的吸光度 A 和 COD，从而得出 PVA 的回收率和 COD 的去除率。

#### (1) 实验步骤

- ①称取 5 份 2.80g 的硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )，分别标为 1#~5#；
- ②称取 5 份 0.28g 的硼砂，分别标为 1#~5#；
- ③在室温 20℃下，在 1# 烧杯中加入约 200ml PVA 溶液，再先后加入硫酸钠和硼砂，搅拌均匀，使其反应 10min 以上；
- ④反应后的烧杯中，有块状析出。取烧杯中的液体，测出其吸光度 A 和 COD；
- ⑤依次类推，在水浴锅中调节溶液温度，从 20℃变化至 60℃，分别测出不同温度下的析出液吸光度 A 和 COD。

## (2) 實驗結果

根據以上實驗步驟得出的實驗結果見表 3-3，不同反應溫度對 PVA 的回收率和 COD 的去除率的影響見圖 3-2。

表 3-3 溫度對 PVA 回收率和 COD 去除率的影響

反應溫度 (°C)	PVA			CODcr		
	進水濃度 (mg/L)	出水濃度 (mg/L)	回收率 (%)	進水濃度 (mg/L)	出水濃度 (mg/L)	去除率 (%)
20	3300	1362	58.73	5780	3520	39.10
30		1293	60.80		3200	44.64
40		1111	66.32		2560	55.71
50		951	71.18		2240	61.25
60		1088	67.03		2400	58.48

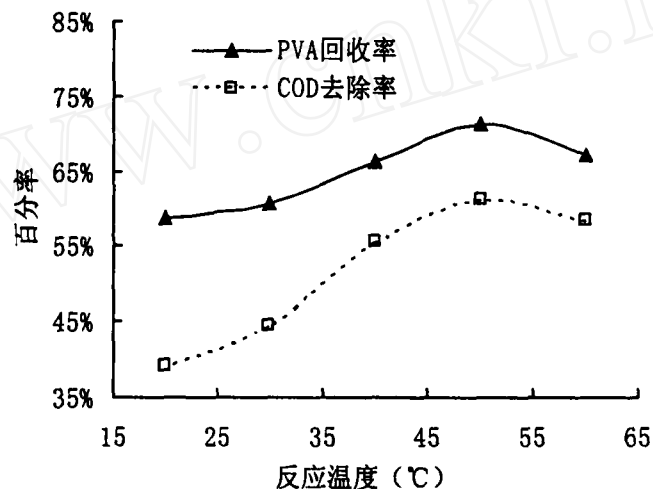


圖 3-3 溫度對 PVA 回收率和 COD 去除率的影響

水解溫度對 PVA 回收率影響較為顯著，當溫度逐步升高時，PVA 的回收率、COD 的去除率都逐漸增大。當溫度達到 50°C 時，PVA 的回收率最高，為 71.18%，COD 去除率為 61.25%，隨著水解溫度繼續提高，PVA 回收率和 COD 去除率呈降低趨勢。這是由於溫度過高，則析出的 PVA 粘性較大，使得回收率降低，若溫度過低，亦會導致反應不完全。

實驗中發現，當回收溫度控制在 50°C 左右，凝聚物析出的速度最快，上清液較清澈，回收率最高，因此選擇的反應溫度為 50°C 左右。

### 3.1.4 pH 的影响

在织物上浆中，浆液的 pH 值是一个重要的质量指标，主要是为了稳定浆液的性能，对于化学浆料来说，由于碱性容易使这类浆料发生皂解（水解）反应，也会导致粘度下降和粘附性削弱，因此浆液的 pH 值一般控制在微酸性。本实验中配制的模拟废水的 pH 值一般在 6.5 左右<sup>[3]</sup>，但根据 Yamagata 等人的研究可知在凝结剂回收 PVA 的实验中，碱性条件更有利于回收。

实验中固定硫酸钠的用量为 14.00g/L，硼砂的用量为 1.40g/L，反应时间在 10min 以上，通过改变溶液的 pH（从 6.0 左右变化至 10 左右），测定不同 pH 下析出液的吸光度 A 和 COD，从而得出 PVA 的回收率和 COD 的去除率。

#### (1) 实验步骤

- ①准确称取 5 份 2.80g 的硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )，分别标记为 1#~5#；
- ②准确称取 5 份 0.28g 的硼砂，分别标记为 1#~5#；
- ③在水浴锅中调节温度至 50℃ 恒定，用 NaOH 溶液调节 pH 在 5.5~6.5 之间，向烧杯中加入约 200ml PVA 溶液，再先后加入硫酸钠和硼砂，反应 10min 以上；
- ④反应后的烧杯中，有块状结出。取烧杯中的液体，测出其吸光度 A 和 COD；
- ⑤依次类推，分别测出其它 pH 条件下的析出液吸光度 A 和 COD。

#### (2) 实验结果

根据以上实验步骤得出的实验结果见表 3-4，不同 pH 对 PVA 的回收率和 COD 的去除率的影响见图 3-4。

表 3-4 pH 值对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

反应 pH 值	PVA			COD <sub>Cr</sub>		
	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	回收率 (%)	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	去除率 (%)
5.5~6.5	3300	1040	68.48	5780	2838	50.90
6.5~7.5		812	75.40		2607	54.90
7.5~8.5		731	77.85		2422	58.12
8.5~9.5		652	80.25		2243	61.20
9.5~10.5		847	74.32		2399	58.52

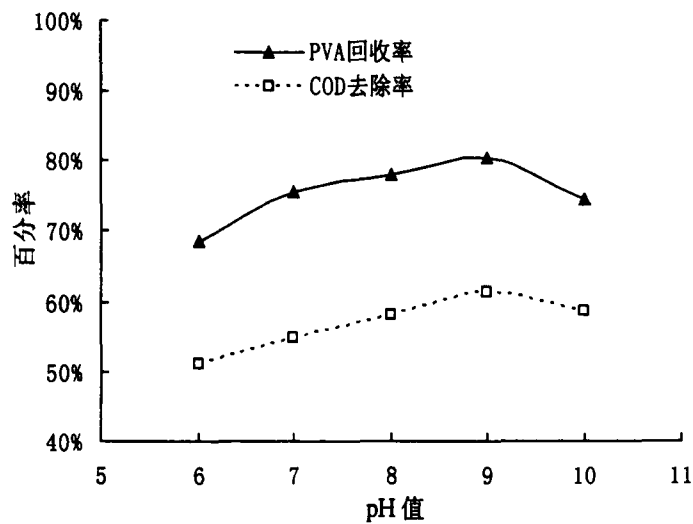
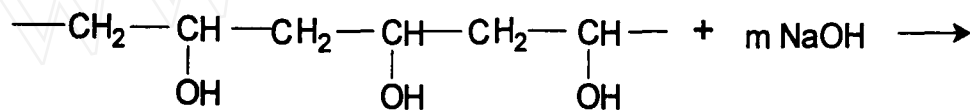
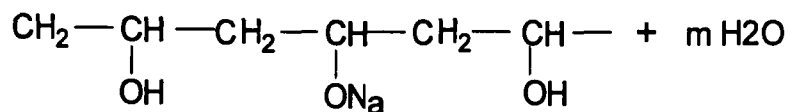


图 3-4 pH 值对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

由图 3-4 可以看出, pH 值的变化对反应后溶液中 PVA 浓度及 COD 去除率有一定的影响。随着 pH 值的提高, 溶液的 COD 去除率进一步增大, 并且在 pH 值为 8.5~9.5 的范围内时, 去除率达到最大, 约 80.25%, 但是, 随着 pH 值加大到 9.5~10.5, COD 的去除率减少至 74.32%。另外, 实验中发现, 当 pH 达 11 时, PVA 不易凝结, 溶液以胶体形式存在, 对 PVA 的回收分离也不利。这是由于一定浓度的碱能被完全醇解的 PVA 吸收, 生成醇钠—醇化物, 反应式如下:



部分醇解 PVA



醇钠—醇化物

经有关实验表明, PVA 经较浓的碱液 (5% NaOH 溶液) 在高温 85℃ 以上条件下处理时, 色泽泛黄, 甚至变为棕色, 也会呈凝胶状并析出絮状沉淀。因此, pH 值最佳选择范围是 8.5~9.5 之间。

### 3.1.5 时间的影响

实验中固定硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $14.00\text{g/L}$ ，硼砂的浓度为  $1.40\text{g/L}$ ，反应温度在  $50^\circ\text{C}$  左右，pH 值在  $8.5\sim 9.5$  之间，通过改变反应的时间（从  $10\text{min}$  变化至  $30\text{min}$ ），测定不同反应时间下析出液的吸光度 A 和 COD，从而得出 PVA 的回收率和 COD 的去除率。

#### (1) 实验步骤

- ①准确称取 1 份  $2.80\text{g}$  的硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )；
- ②准确称取 1 份  $0.28\text{g}$  的硼砂。
- ③在水浴锅中调节温度至  $50^\circ\text{C}$  恒定，用  $\text{NaOH}$  溶液调节 pH 在  $8.5\sim 9.5$  之间，在烧杯中加入约  $200\text{ml}$  PVA 溶液，再先后加入硫酸钠和硼砂，搅拌均匀，在经过不同反应时间后 ( $10\text{min}$ ,  $15\text{min}$ ,  $20\text{min}$ ,  $25\text{min}$ ,  $30\text{min}$ )，取烧杯中的液体，测出其吸光度 A 和 COD；

#### (2) 实验结果

根据以上实验步骤得出的实验结果见表 3-5，不同反应时间对 PVA 的回收率和 COD 的去除率的影响见图 3-5。

表 3-5 反应时间对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

反应时间 (min)	PVA			COD <sub>Cr</sub>		
	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	回收率 (%)	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	回收率 (%)
10	3300	1133	65.66	5780	2640	54.33
15		1010	69.39		2560	55.71
20		1029	68.81		2240	61.25
25		996	69.81		2400	58.48
30		1100	66.65		2320	59.86



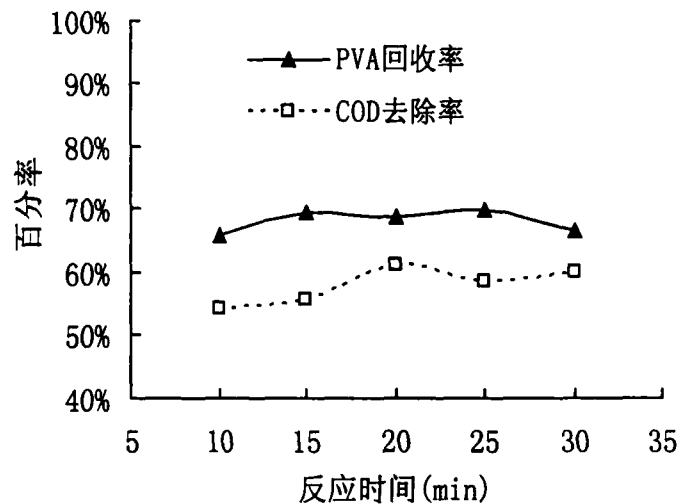


图 3-5 反应时间对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

由图可知, 反应时间对盐析法处理回收退浆废水中 PVA 的影响不是很大, PVA 回收率和 COD 去除率分别保持在 65%~70% 和 55%~60% 之间, 变化不是很大, 因此一般将反应控制在 20min 以内, 盐析反应基本可以完全进行。

### 3.1.6 PVA 浓度的影响

实验中固定硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的用量为 14.00g/L, 硼砂的用量为 1.40g/L, 反应温度在 50℃ 左右, 反应时间在 20min 左右, 溶液的 pH 控制在在 8.5~9.5 之间, 测定针对不同浓度的 PVA 溶液(浓度分别为 3.00g/L, 6.00g/L, 9.00g/L, 12.00g/L, 15.00g/L), 盐析反应析出液的吸光度 A 和 COD, 从而得出 PVA 的回收率和 COD 的去除率。

#### 1. 实验步骤

- ①准确称取 5 份 2.80g 的硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 分别标记为 1#~5#;
- ②准确称取 5 份 0.28g 的硼砂, 分别标记为 1#~5#;
- ③配制 200ml 浓度分别为 3.00g/L, 6.00g/L, 9.00g/L, 12.00g/L, 15.00g/L PVA 溶液, 标记为 1#~5#;
- ④在水浴锅中调节温度至 50℃ 恒定, 用 NaOH 溶液调节 pH 在 5.5~6.5 之间, 在 1#~5# PVA 溶液中, 分别先后加入硫酸钠和硼砂, 搅拌均匀, 使其反应 20min 以上;
- ⑤反应后的烧杯中, 有块状结出。取烧杯中的液体, 分别测出其吸光度 A 和 COD。

## 2. 实验结果

根据以上实验步骤得出的实验结果见表 3-6, 不同浓度 PVA 溶液对 PVA 的回收率和 COD 的去除率的影响见图 3-6。

表 3-6 废水中 PVA 浓度对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

PVA 浓度 (g/L)	3	6	9	12	15
COD 去除率 (%)	51.24	69.52	75.62	82.48	70.74
PVA 回收率 (%)	61.13	87.09	87.68	90.59	89.64

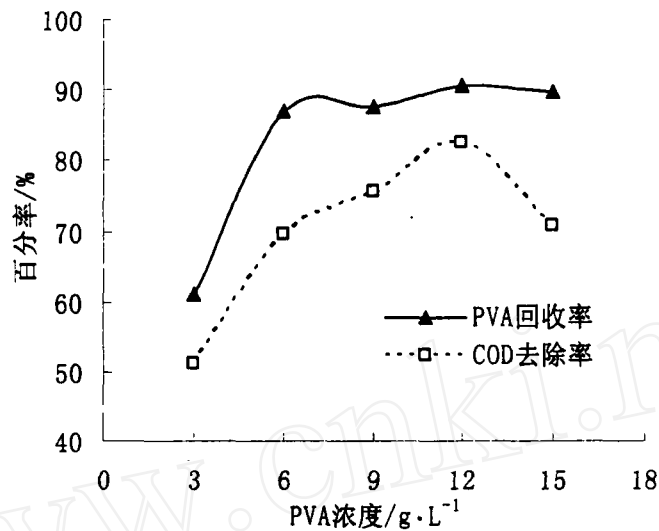


图 3-6 废水中 PVA 浓度对 PVA 回收率和 COD 去除率的影响

由图可以得知: 溶液中本身含有的 PVA 浓度对 PVA 回收率的影响显著。当 PVA 浓度逐步加大时, PVA 的回收率也逐渐增大, COD 的去除率也增大。

当 PVA 浓度达到 12.00g/L 时, PVA 的回收率最高, 其回收率为 90.59%, COD 去除率为 82.48%。但这之后, 随着 PVA 浓度的进一步加大至 14.00g/L, PVA 回收率和 COD 去除率呈降低趋势。实验发现, 当 PVA 溶液浓度达到 14.00g/L 以上时, 由于颜色较深, 很难再用来上浆, 但可以作为建筑原材料和化学浆糊的原料, 具有一定实用价值。因此, 盐析法回收 PVA 对于 PVA 浓度较大的废水更适用, 浓度越高, 回收率也相应提高, 回收成本降低。

### 3.3 回收条件的应用

根据目前国内上浆料使用情况，现配制 100%PVA、70%PVA+30%淀粉以及 30%PVA+70%淀粉来模拟不同种类的退浆废水。

在上述得出的回收工艺条件下，对 PVA 浓度为 10.00g/L~12.00g/L 左右的废水进行比较实验，结果见图 3-7。

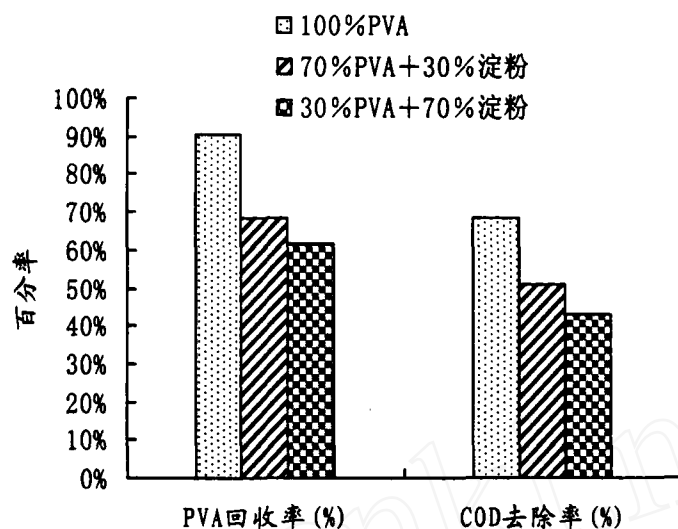


图 3-7 比较实验结果

由上图可知，该回收工艺条件（硫酸钠浓度为 14.00g/L，硼砂的浓度为 1.40g/L，反应温度在 50℃左右，反应时间在 20min 左右，溶液的 pH 控制在在 8.5~9.5 之间），对于使用纯 PVA 上浆浆料的退浆废水，处理效果明显比使用淀粉、PVA 混合浆料的退浆废水好。

### 3.4 本章小结

本章实验研究采用盐析法对 PVA 进行回收。通过改变盐析剂加入量、胶凝剂加入量、反应时间、反应温度、反应 pH 值等条件，通过测定反应前和反应后的 PVA 浓度和 COD，得出 PVA 的回收率以及 COD 的去除率，最终得到 PVA 回收初步工艺条件为：硫酸钠浓度为 14.00g/L，硼砂浓度为 1.40g/L 时，反应时间为 20min，pH 值为 8.5~9.5，温度为 50℃，PVA 浓度 12.00g/L 时，PVA 回收率可以 >90%。最后由比较实验结果可知，使用盐析法该回收工艺条件处理退浆废水，对于纯 PVA 上浆浆料的退浆废水处理效果比混合浆料的退浆废水效果更好，

其中,纯 PVA 浆料的退浆废水中 PVA 回收率可达 90% 以上,而 PVA: 淀粉=7: 3 的浆料的退浆废水中 PVA 回收率仅为 70% 左右, PVA: 淀粉=3: 7 的浆料的退浆废水中 PVA 回收率为 60% 左右。对于工业上印染厂浓度较高的退浆废水,可直接用盐析法进行回收;而对于浓度较低的,可先采用其他方法(如超滤法)进行浓缩,然后再利用盐析回收工艺。盐析法处理回收 PVA 退浆废水,具有较好的经济效益和环境效益,在工业上具有简便、投资省等特点<sup>[4]</sup>。

试验虽然根据一定的 PVA 回收效率得出了盐析剂、胶凝剂量、反应时间、反应温度、反应 pH 值、PVA 浓度等六个因素的最终组合,但盐析剂以及胶凝剂的辅助剂选择等在其它反应条件下是否有更优化的组合等问题有待在后面作进一步探讨。

### 参考文献

- [1] Yamagata, Totaro Banno, Shuji, Process for separating polyvinyl alcohol from its solution[P], United States: 4078129, 1978
- [2] 徐竟成,分光光度法测定印染废水中聚乙烯醇含量[J],化工环保,2004,(24): 387~388
- [3] 周永元,纺织上浆疑难问题解答[M],中国纺织出版社,2005,12~13
- [4] S.H. Lin, W.J. Lan. Polyvinyl alcohol recovery by ultrafiltration: effects membrane type and operating conditions [J]. Separations Technology ,1995,5: 97~103

## 第四章 盐析法中凝结剂的优化选择研究

### 4.1 概述

随着我国经济持续高速发展,城市化进程的不断加快,城市污水的排放量快速增加,我国政府对环境保护愈加重视,并大大加快了建设城市污水处理厂的步伐<sup>[1]</sup>。世界上一些国家和地区早就利用混凝剂来进行城市污水一级强化处理,例如 20 世纪 60、70 年代以色列在城市污水处理中就进行过使用石灰和氯化铁作混凝剂进行污水强化混凝处理的研究<sup>[2]</sup>,分析后发现其大大减轻了后续处理的负荷,BOD、COD 以及 SS 的去除率都得到显著提高;我国台湾省也用过硫酸铝、聚合氯化铝作为城市污水排海前的一级强化处理的混凝剂等,都取得了较理想的效果<sup>[3]</sup>。近年来随着化学工业和水处理工业的快速发展,混凝剂处理污水已引起众多学者的关注<sup>[4]~[6]</sup>。

#### 4.1.1 混凝剂及其分类

混凝的目的在于通过向水中投加一些药剂(通常称为混凝剂及助凝剂),使水中难以沉淀的胶体颗粒能互相聚合,变大至可以自然沉淀的程度,即混凝沉淀。

混凝处理中包括凝聚和絮凝两个阶段,在凝聚阶段水中的胶体双电层被压缩失去稳定而形成较小的微粒;在絮凝阶段这些微粒互相聚结,或由于高分子物质的吸附架桥作用相助形成大颗粒絮体,这些絮体在一定的沉淀条件下可以从水中分离去除<sup>[7]</sup>。

废水处理工艺中,使用的混凝剂种类很多,大致可归纳为两类<sup>[8]</sup>。一类为无机盐类混凝剂,另一类为高分子混凝剂,其分类见表 4-1:

表 4-1 常见混凝剂分类

分类			混凝剂
无机类	低分子	无机盐类	硫酸铝、硫酸铁、硫酸亚铁、铝酸钠、氯化铁、氯化铝
		碱类	碳酸钠、氢氧化钠、氧化钙
		金属电解产物	氢氧化铝、氢氧化铁
	高分子	阳离子型	聚合氯化铝、聚合硫酸铝
		阴离子型	活性硅酸
有机类	表面活性剂	阴离子型	月桂酸钠、硬脂酸钠、油酸钠、松香酸钠、十二烷基苯磺酸钠
		阳离子型	十二烷基胺酸钠、十八烷基胺酸钠、松香胺酸钠、烷基三甲基氯化铵
	低聚合度高分子	阴离子型	藻朊酸钠、羧甲基纤维素钠盐
		阳离子型	水溶性苯胺树脂盐酸盐、聚乙烯亚铵
		非离子型	淀粉、水溶性尿醛树脂
		两性型	动物胶、蛋白质
	高聚合度高分子	阴离子型	聚丙烯酸钠、水解聚丙烯酰胺、磺化聚丙烯酰胺
		阳离子型	聚乙烯吡啶盐、乙烯吡啶共聚物
		非离子型	聚丙烯酰胺、氯化聚乙烯

在无机盐类混凝剂中,应用最广的是铝盐,其中有硫酸铝、硫酸钾铝和铝酸钠等,其次是铁盐如三氯化铁、硫酸亚铁和硫酸铁等。无机类中聚合氯化铝目前使用比较广泛,有机类中聚丙烯酰胺使用普遍<sup>[9]</sup>。常用的无机盐类混凝剂及其特性见表4-2<sup>[10]</sup>。

表4-2 常用的无机盐类混凝剂特性

名称	分子式	特性简介
精制硫酸铝	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	①含无水硫酸铝 50%~52%；②适用于水温为 20~40℃；③当 pH=4~7 时，主要去除水中有机物，pH=5.7~7.8 时，主要去除水中悬浮物，pH=6.4~7.8 时，处理浊度高、色度低(小于 30 度)的水；④湿式投加时一般先溶解成 10%~20% 的溶液
工业硫酸铝	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	①制造工艺较简单；②无水硫酸铝含量各地产品不同，设计时一般采用 20%~25%；③价格比精制硫酸铝便宜；④用于废水处理时投加量一般为 50~200mg/L；⑤其他同精制硫酸铝
明矾	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	①同精制硫酸铝②、③；②现已大部被硫酸铝所代替
硫酸亚铁 (绿矾)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	①腐蚀性较高；②矾花形成较快，较稳定，沉淀时间短；③适用于碱度高，浊度高，pH=8.1~9.6 的水，不论在冬季或夏季使用都很稳定，混凝作用良好，当 pH 值较低时 (<8.0)，常使用氯来氧化，使二价铁氧化成三价铁，也可以用同时投加石灰的方法解决
三氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	①对金属(尤其对铁器)腐蚀性大，对混凝土亦腐蚀，对塑料管也会因发热而引起变形；②不受温度影响，矾花结得大，沉淀速度快，效果较好；③易溶解，易混合，渣滓少；④适用最佳 pH 值为 6.0~8.4
聚合氯化铝 (碱式氯化铝)	PAC	①净化耗药量少，过滤性能好，对各种工业废水适应性较广；②温度适应性高，pH 适用范围宽(可在 pH=5~9 的范围内)，因而可不投加碱剂；③使用时操作方便，腐蚀性小，劳动条件好；④设备简单，操作方便，成本较三氯化铁低；⑤是无机高分子化合物

#### 4.1.2 助凝剂及其分类

在水处理过程中,有时使用单一的混凝剂不能取得良好的效果,需要投加辅助药剂以提高混凝效果,这种辅助药剂称为助凝剂。助凝剂的作用在于:加速混凝过程,加大絮体颗粒的密度和质量,使其更迅速沉淀;并加强粘结和架桥作用,使絮体颗粒粗大且有较大表面,可充分发挥吸附卷带作用,提高澄清效果<sup>[11]</sup>。

常用的助凝剂有三类:

##### (1) pH 值调整剂

当原水 pH 不符合絮凝剂工艺要求,或投加絮凝剂之后使 pH 发生较大变化,影响后继工序后水质要求时,就需要投加 pH 调整剂。主要有 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等,可以调节或改善混凝条件值。

##### (2) 絮体结构改良剂

当生成的絮体小、结构松散、漂浮流失时,可投加絮体结构改良剂,以增大粒径,提高密度和机械强度,这类物质有水玻璃、活性硅酸、粉煤灰、粘土等。前两个主要作为骨架物质来强化低温和低碱度下的絮凝作用;后两个则作为絮体形成核心来加大絮体密度、改善其沉降性能和污泥的脱水性。可改善絮凝结构的高分子助凝剂有聚丙烯酰胺、骨胶、海藻酸钠、活性硅酸骨胶、海藻酸钠等。

##### (3) 氧化剂

当废水中的有机物含量过高或含有表面活性剂物质时,易产生泡沫,影响絮体沉降,此时应投加 Cl<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、NaClO、漂白粉等氧化剂来破坏有机物,以提高絮凝效果。常用的助凝剂及其特性见表 4-3。

表 4-3 常用的助凝剂及其特性

名称	分子式	特性简介
氯	Cl <sub>2</sub>	①当处理高色废水及用作破坏水中有机物或去除臭味时,可在投混凝剂前先投氯,以减少混凝剂用量 ②引用硫酸亚铁作混凝剂时,使二价铁氧化成三价铁可
生石灰	CaO	①用于原水碱度不足 ②用于去除水中的 CO <sub>2</sub> , 调整 pH 值 ③对于印染废水等有一定的脱色作用



活化硅胶、活化水玻璃、泡花碱	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  $\cdot y\text{H}_2\text{O}$	①适用于硫酸亚铁与铝盐混凝剂，可缩短混凝沉淀时间，节省混凝剂用量 ②原水浑浊度低、悬浮物含量少及水温较低(约在 14℃以下)时使用，效果更为显著 ③可提高滤池滤速，必须注意加注点 ④要有适宜的酸化度和活化时间
----------------	---	---

#### 4.1.3 盐析法处理工艺中的助凝剂

在第三章应用盐析法处理回收退浆废水 PVA 的工艺条件的研究过程中，通过投加胶凝剂硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )，使盐析剂硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的用量减少了很多，但仍需要 14g/L。为了进一步降低盐析剂硫酸钠的投加量，降低析出水的盐类浓度，减轻后续生化处理的负担，需要选择一种助凝剂，使得 PVA 更易于凝聚而析出，从而进一步减少盐析剂硫酸钠的用量。

本章实验就是研究盐析法处理工艺中的助凝剂的选择，试图通过投加助凝剂，减少盐析剂的用量，降低出水中盐类浓度，从而对盐析法处理回收退浆废水 PVA 的工艺条件进行优化。

#### 4.2 盐类浓度的测定方法

以硫酸钠为标准，作溶液电导率标准曲线，其中硫酸钠采用工业用元明粉，纯度为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > 99\%$ 。分别用电导率仪测定不同浓度硫酸钠的电导率，结果见表 4-4，电导率标准曲线见图 4-1。

表 4-4 不同浓度的硫酸钠的电导率 (us/cm)

硫酸钠浓度 实验次序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
①	1263	2240	3230	4520	5400	6440	7090	9280	10670	11800
②	1513	2800	4100	5270	6340	7580	8650	9730	10680	11720
③	1489	2830	4100	5180	6420	7550	8920	9520	10530	11510
平均值	1422	2623	3810	4990	6053	7190	8220	9510	10627	11677

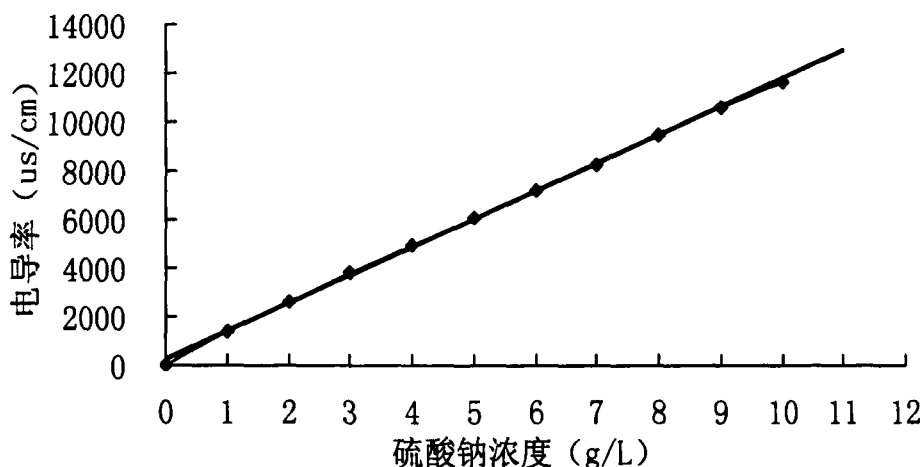


图 4-1 电导率标准曲线 (以硫酸钠为标准)

根据图 4-1 所示的电导率标准曲线可知, 电导率值和硫酸钠浓度值成直线关系, 用最小二乘法拟合得出线性回归方程:  $y = 1153.5x + 243.64$ , 相关系数  $R = 0.9992$ , 即测定时数据稳定。

### 4.3 助凝剂的选择实验研究

#### 4.3.1 实验试剂

分别对配制好的浓度为 12g/L 模拟 PVA 退浆废水投加以下三类不同的凝剂:

- ①盐析剂+胶凝剂+改善混凝条件的助凝剂:  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- ②盐析剂+胶凝剂+改善絮凝结构的高分子助凝剂: PAM、PAFCS(聚合铝铁)、PAC;
- ③盐析剂+胶凝剂+无机化学助凝剂:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 。

#### 4.3.2 实验条件

在水浴锅中保持模拟的 PVA 退浆废水稳定在 50℃左右, 根据各种助凝剂最适宜的 pH 值调节废水的 pH 值; 根据凝结过程中凝胶团的生成情况, 上清液的澄清程度, 调节适宜的搅拌速度; 反应时间控制在 20min 以上。

### 4.3.3 实验结果及分析

#### (1) 盐析实验现象描述

实验中发现, 只有当盐析剂硫酸钠和胶凝剂的投加量达 10.00g/L 和 1.00g/L 左右时, 凝胶团生成情况明显, 因此实验中暂不考虑各种助凝剂的不同浓度对盐析反应的影响, 使其投加浓度均为 1.00g/L。投加以上各种助凝剂时的实验现象描述见表 4-5, 具体现象见图 4-2。

表 4-5 投加各种助凝剂的实验现象

序号	助凝剂	现象描述					隔夜后析出水份
		凝结效果	是否生成胶团	胶团含水	胶团弹性	胶团强度	
①	NaHCO <sub>3</sub>	一般	是	较高	小	易碎	大量水份
②	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	一般	是, 乳白色	较高	小	易碎	大量水份
③	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	一般	是, 乳白色	一般	一般	不易碎	大量水份, 胶团变小
④	CaO	一般	是, 乳白色	高	小	易碎	少量水份
⑤	Ca(OH) <sub>2</sub>	一般	是, 乳白色	高	很小	极易碎	少量水份,
⑥	PAM	明显	是, 乳白色	高	很小	极易碎	少量水份
⑦	PAFCS	不明显	是, 黄色	不高	粘性大	不能搅碎	大量水份, 胶团变小
⑧	PAC	明显	是, 白色透明	较高	小	易碎	上清液清澈
⑨	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	不明显	没有	无	无	无	杯底有一层白絮体, 松散, 上清液清澈
⑩	FeSO <sub>4</sub>	不明显	没有	无	无	无	黄色的浑浊液体, 杯底有一层黑色絮体

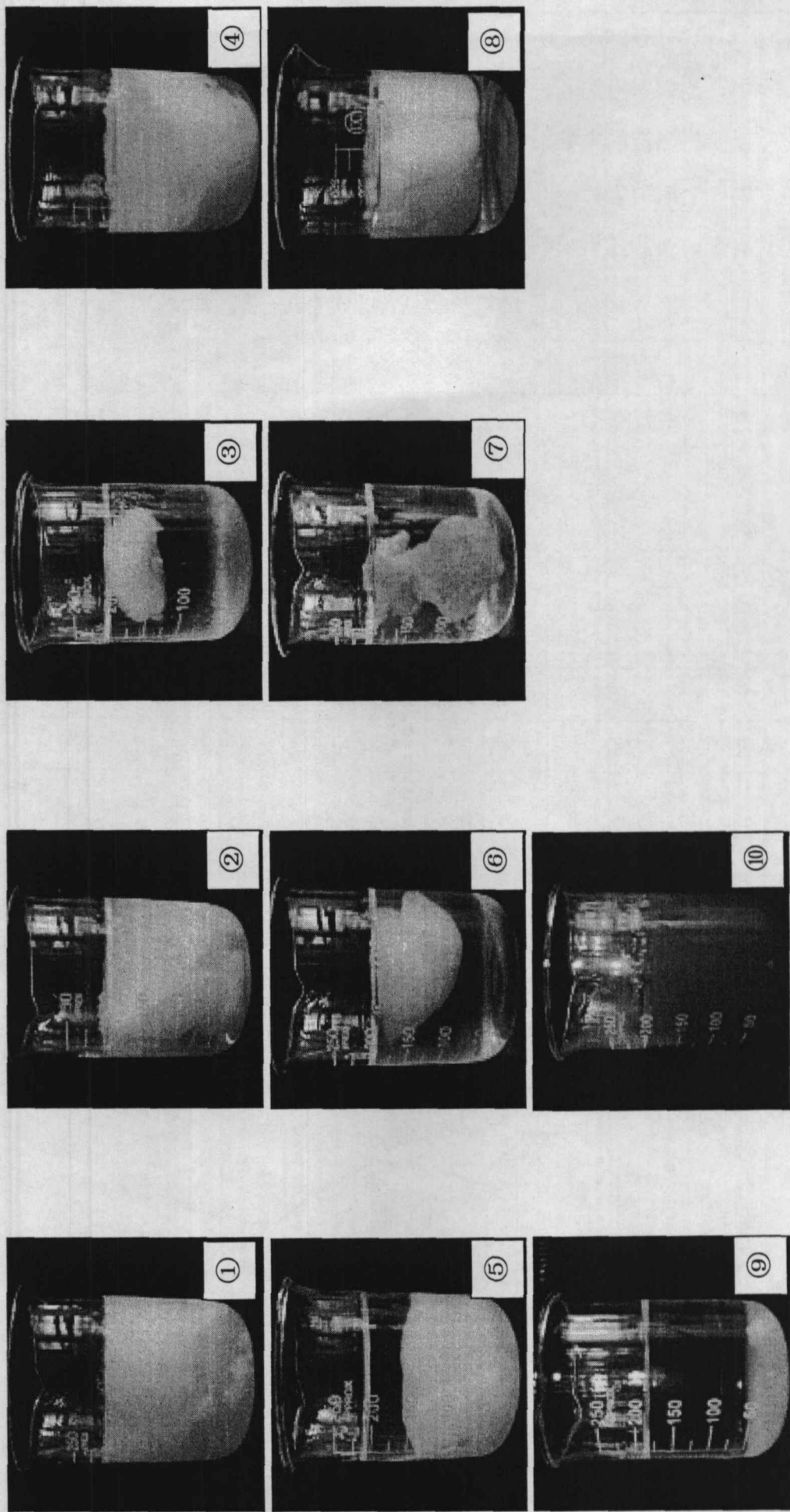


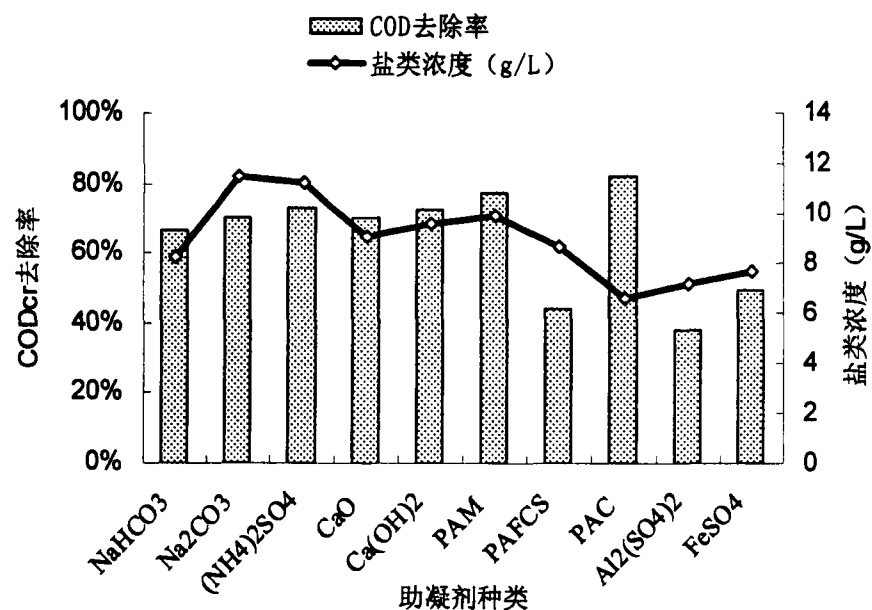
图 4-2 投加各种助凝剂的实验现象

## (2) 盐析实验析出液分析

实验中，测定在投加各种助凝剂的情况下的 COD<sub>Cr</sub> 去除率，另外测出上述盐析反应后的析出液的电导率值  $\rho$ ，再根据电导率标准曲线，计算得出各析出液的盐类浓度（硫酸钠为标准），结果见表 4-6。根据实验结果得出盐析实验中投加不同助凝剂，得到的析出液盐类浓度及 COD<sub>Cr</sub> 去除率的关系曲线如图 4-3。

 表 4-6 析出液盐类浓度及 COD<sub>Cr</sub> 去除率

序号	①	②	③	④	⑤
助凝剂	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>
COD <sub>Cr</sub> 去除率	66.91%	70.49%	73%	70.09%	72.87%
盐类浓度 (g/L)	8.22	11.46	11.26	9.11	9.59
序号	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
助凝剂	PAM	PAFCS	PAC	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>
COD <sub>Cr</sub> 去除率	77.27%	43.89%	81.85%	38.28%	49.41%
盐类浓度 (g/L)	9.88	8.64	6.61	7.16	7.66


 图 4-3 析出液盐类浓度及 COD<sub>Cr</sub> 去除率

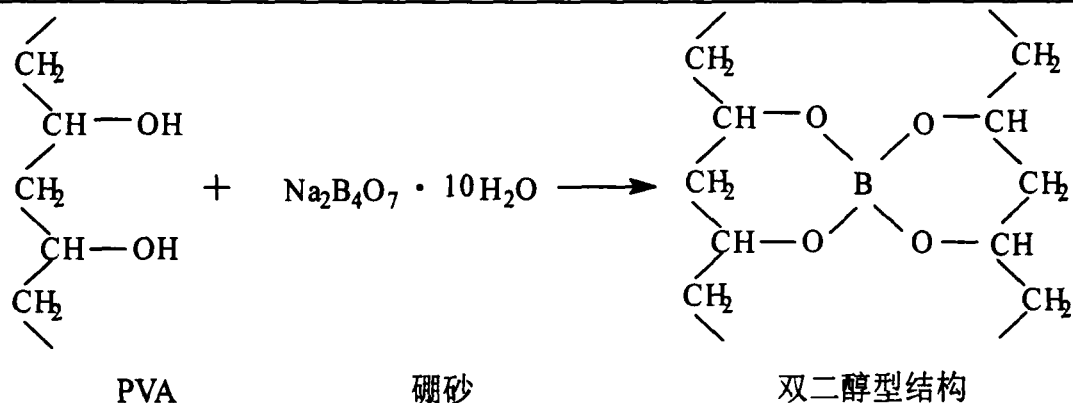
由表 4-5 中的盐析反应现象描述可知,投加 PAM 和 PAC 作为助凝剂时,反应的效果较明显,生成乳白色果冻状胶团;投加改善混凝条件的助凝剂:  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  时,盐析反应的效果一般,大部分生成的胶团强度不够易碎;投加 PAFCS 时,生成黄色粘性胶团,不可用于回收;而投加  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{FeSO}_4$  时,没有明显的凝胶团生成。

由表 4-6 及图 4-3 的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和析出液盐类浓度的线柱图可以看出,投加 PAC 作为助凝剂时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率最高,达到 82%; PAM 次之,为 77%;投加  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率亦可达 80% 左右;而 PAFCS、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{FeSO}_4$  的凝结效果不好,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也相对较低。从析出液的盐类浓度来分析,投加 PAC 的盐析反应析出液中盐类浓度最低,为 6.60g/L,而投加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及 PAM 时,析出液盐类浓度较高,其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  都在 11g/L 以上。

综上所述,以上各种助凝剂中,只有投加改善絮凝结构的高分子助凝剂 PAM 和 PAC 时,生成胶团现象明显,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率较高,但投加 PAM 后的析出液盐类浓度较高,且价格比 PAC 高,处理费用较高,因此选择 PAC (聚合氯化铝) 作为盐析反应的助凝剂。

#### 4.3.4 盐析反应的作用原理

由于聚乙烯醇 PVA 胶体微粒对高分子物质具有强烈的吸附作用,这种吸附作用可能是由于聚乙烯醇的羟基上有未共用的电子对,可成为配位体,与投入的絮凝剂形成配位键  $[\text{-OH-M}]^{n+}$ ,同时,高分子助凝剂有较长的线型分子,其一端被 PVA 胶体微粒吸附,另一端伸展于溶液中,吸附另一个胶体微粒,通过架桥的方式将两个或两个以上的微粒结合在一起,导致凝结<sup>[12]</sup>。但其属于非离子型聚合物,电荷对其吸附作用很弱,因此不能用一般所采用的产电荷的凝聚剂进行凝聚沉淀。而当盐析反应发生时,即水溶液中盐离子浓度足够大时,可以产生很强的水合能力,借助自身的极性作用,将大量水分吸附到自己周围,PVA 发生脱水沉淀,又通过加入胶凝剂硼砂与多元醇 PVA 交联,产生双二醇型结构,其反应式如下:



由于考虑到盐析剂硫酸钠和胶凝剂硼砂的用量较大, 药剂费用高, 且出水盐类浓度很高, 影响后续生化处理。通过大量试验研究, 发现无机盐类助凝剂 PAC (聚合氯化铝), 溶于水后自身能发生聚合形成亲水胶体, 由于形成的胶体的吸附和亲水等作用, 使得 PVA 更易于凝结而析出, 从而可以进一步减少硫酸钠和硼砂的用量, 同时也可降低出水的盐类浓度<sup>[13]~[16]</sup>。

#### 4.4 凝结剂的最优配比研究

通过实验已确定凝结剂的组成为: 盐析剂(硫酸钠)+胶凝剂(硼砂)+助凝剂(聚合氯化铝), 但各组分的最优投加量还没有得到确定, 现通过正交实验设计进行实验来加以确定。

##### 4.4.1 正交实验简介及其原理

正交试验设计是利用正交表来安排与分析多因素试验的一种设计方法。它是由试验因素的全部水平组合中, 挑选部分有代表性的水平组合进行试验的, 通过对这部分试验结果的分析了解全面试验的情况, 找出最优的水平组合。正交试验设计的基本特点是: 用部分试验来代替全面试验, 通过对部分试验结果的分析, 了解全面试验的情况<sup>[16]~[18]</sup>。

正交表是运用组合数学理论在正交拉丁名的基础上构造的一种规格化的表格。符号:

$$L_n(j^i)$$

其中:

L—正交表的符号

n—正交表的行数(试验次数, 试验方案数)

j—正交表中的数码(因素的位级数)

$i$ —正交表的列数(试验因素的个数)

$N=j_i$ —全部试验次数(完全因素位级组合数)

#### 4.4.2 正交实验设计

实验配制浓度为 12.00g/L 的 PVA 溶液来模拟退浆废水, 在 pH 为 8.5 左右, 温度为 50℃, 分别采用硫酸钠和硼砂作为盐析剂和胶凝剂, 通过大量筛选实验确定加入少量碳酸钠作为助剂来回收 PVA。采用正交实验确定该凝结剂(盐析剂、胶凝剂、助凝剂)的组成和投加量。选取硫酸钠(因素 A)、硼砂(因素 B)、碳酸钠(因素 C)进行正交实验。

本实验为 3 因素 3 水平试验, 若不考虑交互作用, 可利用正交表  $L_9(3^4)$  安排, 试验方案仅包含 9 个水平组合, 就能反映试验方案包含 27 个水平组合的全面试验的情况, 找出最佳的配比。按照  $L_9(3^4)$  正交表(如表 4-7)进行实验, 考察各因素对回收率的影响。

表 4-7 正交实验设计因素

因素	水平		
硫酸钠用量(g/L)	6	8	10
硼砂用量(g/L)	1.0	1.2	1.4
聚合氯化铝用量(g/L)	0.8	1.0	1.2

反应 20 分钟左右, 采用分光光度计在 20℃下,  $\lambda = 690\text{nm}$  处, 测得析出液的吸光度, 根据标准曲线得出 PVA 浓度, 从而计算出 PVA 的回收率=

$$\frac{\text{PVA 原液浓度} - \text{析出液浓度}}{\text{PVA 原液浓度}} \times 100\%$$

#### 4.4.3 实验结果及数据分析

根据上述正交设计方案, 分别进行实验, 得出 PVA 回收率结果如表 4-8:



表 4-8 正交实验结果

实验序号	硫酸钠用量(g/L)	硼砂用量(g/L)	聚合氯化铝用量(g/L)	PVA回收率(%)
①	6.00	1.00	0.80	87.45
②		1.20	1.00	90.43
③		1.40	1.20	86.45
④	8.00	1.00	1.00	90.28
⑤		1.20	1.20	90.24
⑥		1.40	0.80	86.07
⑦	10.00	1.00	1.20	87.92
⑧		1.20	0.80	86.45
⑨		1.40	1.00	84.06

通过正交设计助手软件,对上述实验的结果进行数据分析,结果见表4-9:

表 4-9 实验数据分析

设计	A (硫酸钠用量)	B (硼砂用量)	C (聚合氯化铝用量)		Y=PVA回收率(%)
列					
号	1	2	3	4	
试验号					
①	1 (6.00)	1 (1.00)	1 (0.80)	1	87.45
②	1	2 (1.20)	2 (1.00)	2	90.43
③	1	3 (1.40)	3 (1.20)	3	86.45
④	2 (8.00)	1	2	3	90.28
⑤	2	2	3	1	90.24
⑥	2	3	1	2	86.07
⑦	3 (10.00)	1	3	2	87.92
⑧	3	2	1	3	86.45
⑨	3	3	2	1	84.06
T1	88.110	88.550	86.657	注: T1为三个1水平之和; T2为三个2水平之和; T3为三个3水平之和。	
T2	88.863	89.040	88.257		
T3	86.143	85.527	88.203		
极差R	2.720	3.513	1.600		

此处采用直观分析法—极差分析法对上述正交实验进行分析,直观分析法—极差分析法,计算简便,直观,简单易懂,是正交试验结果分析最常用方法。具体分析如下:

### (1) 确定试验因素的优水平和最优水平组合

分析 A 因素各水平对试验指标的影响。

由表 4-9 可以看出,  $A_1$  的影响反映在第 1、2、3 号试验中,  $A_2$  的影响反映在第 4、5、6 号试验中,  $A_3$  的影响反映在第 7、8、9 号试验中。

A 因素的 1 水平所对应的试验指标之和为:

$$T_{A1} = y_1 + y_2 + y_3 = 87.45 + 90.43 + 86.45 = 264.33, \quad t'_{A1} = T_{A1}/3 = 88.110;$$

A 因素的 2 水平所对应的试验指标之和为:

$$T_{A2} = y_4 + y_5 + y_6 = 90.28 + 90.24 + 86.07 = 266.59, \quad t'_{A2} = T_{A2}/3 = 88.863;$$

A 因素的 3 水平所对应的试验指标之和为

$$T_{A3} = y_7 + y_8 + y_9 = 87.92 + 86.45 + 84.06 = 258.43, \quad t'_{A3} = T_{A3}/3 = 86.143;$$

根据正交设计的特性, 对  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  来说, 三组试验的试验条件是完全一样的(综合可比性), 可进行直接比较。如果因素 A 对试验指标无影响时, 那么  $t_{A1}$ 、 $t_{A2}$ 、 $t_{A3}$  应该相等, 但由上面的计算可见,  $t_{A1}$ 、 $t_{A2}$ 、 $t_{A3}$  实际上不相等, 说明 A 因素的水平变动对试验结果有影响。因此, 根据  $t_{A1}$ 、 $t_{A2}$ 、 $t_{A3}$  的大小可以判断  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  对试验指标的影响大小。由于试验指标为 PVA 回收率, 而  $t_{A2} > t_{A3} > t_{A1}$ , 所以可断定  $A_2$  为 A 因素的优水平。

同理, 可以计算并确定  $B_2$ 、 $C_2$  分别为 B、C 因素的优水平, 三个因素的优水平组合  $A_2B_2C_2$  为本试验的最优水平组合, 即投加助凝剂后盐析实验中凝结剂的最优配比为硫酸钠用量 = 8.00g/L, 硼砂用量 = 1.20g/L, 聚合氯化铝用量 = 1.00g/L。

### (2) 确定因素的主次顺序

根据极差  $R_j$  的大小, 可以判断各因素对试验指标的影响主次。本实验中极差  $R_j$  计算结果见表 4-9, 比较各 R 值大小, 可见  $R_B > R_A > R_C$ , 所以因素对试验指标影响的主次顺序是:  $B \rightarrow A \rightarrow C$ 。即加硼砂用量影响最大, 其次是硫酸钠用量和聚合氯化铝用量。

#### 4.4.4 正交实验小结

由以上正交实验的直观分析可见, 投加助凝剂后盐析实验中凝结剂的最优配比为硫酸钠用量 = 8.00g/L, 硼砂用量 = 1.20g/L, 聚合氯化铝用量 = 1.00g/L。而

这一配比组合在正交实验的设计中并没有出现,因此补做该配比组合工艺条件下的盐析实验,得 PVA 回收率为 90.8%, COD<sub>Cr</sub> 去除率为 84.2%, 并测得析出液的盐类浓度为 5.92g/L。

#### 4.5 环境、经济和社会效益分析

以某厂每年加工坯布 10 万 km 为例,主要产品为涤棉布,占 95%以上,以该厂 PVA 上浆率为 5%计(一般织物上浆率 4%~8%),涤棉布以 10kg/百米计,则经退浆进入煮漂废水的 PVA 为:  $100000\text{km}/\text{年} \times 10\text{kg}/\text{百米} \times 95\% \times 5\% = 475$  吨/年,设其中有 25%的 PVA 可以用盐析法进行回收处理,用 8.00g/L 硫酸钠+1.20g/L 硼砂+1.00g/L 聚合氯化铝作为盐析剂进行处理的回收率为 90.8%,则可回收的 PVA 量为:  $475 \text{ 吨}/\text{年} \times 25\% \times 90.8\% = 107.825$  吨/年,折算成 COD 约为 189.772 吨/年,即每年排放废水中的 COD 可减少 189772kg,大大降低了废水处理设施的负荷,有效提高了废水的可生化性,对保护水环境有重要意义。

另外回收得到的 PVA 可以一定比例与 PVA 原浆液进行混合应用到上浆工艺中,或者可以制作改性胶水,从而可获取一定的经济效益和社会效益。

#### 4.6 本章小结

对第三章和第四章的实验结果作比较可知,在第三章中,硫酸钠和硼砂投加量分别为 14.00g/L 和 1.40g/L 左右时, PVA 回收率为 90%左右, COD<sub>Cr</sub> 去除率为 83%左右,并测得析出液的盐类浓度为 14.87g/L;在第四章中,采用由 8.00g/L 硫酸钠、1.20g/L 硼砂、1.00g/L 聚合氯化铝组成的凝结剂时, PVA 回收率亦可达 90.8%,测得 COD 去除率为 84.2%,析出液的盐类浓度为 5.92g/L。从 PVA 回收率和 COD<sub>Cr</sub> 去除率的角度看,前者处理效果与后者相差不大,但后者硫酸钠、硼砂用量分别降低了 42.8%、14.3%,且出水中盐类浓度较前者相比降低了 60.2%,从而降低了药剂成本费,并且大大降低了废水处理设施的负荷,有效提高了废水的可生化性,对保护水环境有重要意义,回收得到的 PVA 可以制作改性胶水,或者以一定比例与 PVA 原浆液进行混合应用到上浆工艺中,可获取一定的经济效益和社会效益。

## 参考文献

- [1] 邬扬善. 城市污水处理发展近况和问题[J]. 给水排水, 1995, 21 (12): 40~43
- [2] Henze M, Odegaard h. Ananalysis of wastewater treatment strategies for eastern and central europe. Wat sci Tech, 1994, 30(5): 25~40
- [3] 陈威, 梁华杰, 孙凯. 混凝剂在污水处理中的现状与发展[J]. 工业安全与环保, 2005, 31 (12): 22~24
- [4] Albert C Cheng, et al. Enhanced coagulation: a preliminary evaluation JAWWA, 1995, 91103
- [5] Stuart W Krasner, et al. Jar—test evaluation of enhanced coagulation. JAWWA, 1995, (10): 93107
- [6] Keith E Dennett, et al. Coagulation: Its effect on organic matter. JAWWA 1996, 6(2): 3032
- [7] 史继斌, 等. 絮凝剂的研究进展[J]. IM&P 化工矿物与加工, 2004(10): 1~5
- [8] 陆柱, 等. 水处理药剂. 北京: 化学工业出版社, 2002.3
- [9] 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研究趋向[J]. 中国给水排水, 1999, 15(12): 1~4
- [10] 高枫, 汤继军, 张民权, 等. 无机混凝剂性能比较[J]. 给水排水, 2002, 28(4): 15~17
- [11] 缪应祺. 水污染控制工程. 江苏: 东南大学出版社, 2002.12
- [12] 王振新. 应用不同混凝剂处理污水效果的研究[J]. 辽宁化工, 2006, 35 (5): 269~271
- [13] 韩长秀, 曹梦, 张宝贵. 絮凝法在印染废水处理中的应用进展[J]. 工业水处理, 2006, 26 (4): 5~9
- [14] 张洪荣, 原培胜. 混凝沉淀—活性污泥法处理 PVA 退浆废水的研究[J]. 工业水处理, 2006, 26 (9): 54~56
- [15] 胡涛, 马永梅, 于鹤鹏, 等. 絮凝剂在印染废水处理中的应用研究[J]. 甘肃科技, 2006, 22 (10): 91~93
- [16] 杨德. 试验设计与分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002 : 174~177

- [17] 王晟. 铝盐一级强化处理城市污水的正交试验. 中国给水排水. 2005, 21  
(1): 37~40
- [18] 刘畅. 高浓度城市污水处理正交试验研究. 中国农村水利水电, 2004, (6):  
34~36

www.cnki.net

## 第五章 回收 PVA 的基本性能研究

### 5.1 回收 PVA 分子量的确定

高聚物的分子量具有多分散性, 无论采用何种方法所测得的分子量, 均为平均分子量。测定高聚物相对分子质量的方法很多, 其中以粘度法最常用, 因为粘度法设备简单、操作方便、适用范围广 (可测分子量  $10^4 \sim 10^7$ )、有相当好的精确度。

测定粘度的方法主要有: ①毛细管法 (测定液体在毛细管里的流出时间); ②落球法 (测定圆球在液体里下落速度); ③旋筒法 (测定液体与同心轴圆柱体相对转动的情况) 等, 而测定高聚物溶液的粘度以毛细管法最方便, 本实验中采用乌氏粘度计测量高聚物稀溶液的粘度<sup>[1]~[4]</sup>。

#### 5.1.1 基本原理

实践证明: 在同一温度下, 高聚物溶液的粘度一般要比纯溶剂的粘度大, 即有  $\eta > \eta_0$ , 粘度增加的分数叫增比粘度  $\eta_{sp}$ ,

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (1)$$

式中:  $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$  为相对粘度, 它表明溶液粘度对溶剂粘度的相对值。

$\eta_{sp}$  随溶液浓度  $C$  而变化,  $\eta_{sp}$  与  $C$  的比值  $\eta_{sp}/C$ , 称为比浓粘度。  $\eta_{sp}/C$  仍随  $C$  而变化, 但当  $C \rightarrow 0$ , 也就是溶液无限稀时,  $\eta_{sp}/C$  有一极限值, 即:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] \quad (2)$$

$[\eta]$  称为特性粘度, 它主要反映无限稀溶液中高聚物分子与溶剂分子之间的内摩擦。

由 (1) 式知,  $\eta_r = \eta_{sp} + 1$ , 对其两边取对数得,

$$\ln \eta_r = \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - 1/2 (\eta_{sp})^2 + 1/3 (\eta_{sp})^3 - 1/4 (\eta_{sp})^4 + \dots \quad (3)$$

两边除以  $C$ , 当  $c$  时,  $\eta_{sp} < 1$  可忽略高次项, 则得:

$$\left(\frac{\ln \eta_r}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{C \rightarrow 0}$$

$$\therefore [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (4)$$

当高聚物、溶剂、温度等确定以后，粘度的值只与高聚物的相对分子质量  $M$  有关。现在常用半经验的麦克非线性方程来求得： $[\eta] = KM^a$

式中： $M$ ---高聚物相对分子质量的 平均值；

$K$ ---比例常数；

$a$  ---与高聚物在溶液中的形态有关的经验参数。

特性粘度 $[\eta]$ 的求得，通常可用稀释法（外推法），将溶液稀释成不同的浓度，分别测其粘度，一般粘度表征高聚物溶液在流动过程中所受阻力的大小，若以  $V$  表示时间  $t$  内流经毛细管的溶液体积， $P$  为压力差， $R$  为毛细管半径， $L$  为毛细管的长度， $\eta$  为特性粘度。在  $t$  时间内流经毛细管的溶于体积  $V$ ：

$$V = \frac{\pi R^4 P t}{8 \eta L} \quad (5)$$

因  $P = h \rho g$  ( $h$  为液柱高， $\rho$  为流体密度， $g$  为重力加速度)，

$$\text{所以} \quad \eta = \frac{\pi R^4 h \rho g t}{8 L V} \quad (6)$$

实际测试中，毛细管的半径和长度测量较困难，一般是求溶液粘度与溶剂粘度的比值，即相对粘度  $\eta_r$ ，当用同一只粘度计时，测定的溶剂与溶液的体积不变，即  $V = V_0$ ，

$$\text{所以} \quad \frac{\rho_0}{\eta_0} t_0 = \frac{\rho}{\eta} t \quad (7)$$

。由于高聚物溶液粘度的测定，通常在极稀的浓度下进行，所以溶液和溶剂的密度近似相等，即  $\rho = \rho_0$ ，因此，相对粘度为

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (8)$$

综上所述，根据下式来计算分子量  $M$ ：

$$\left\{ \begin{array}{l} [\eta] = KM^\alpha \\ [\eta_{sp}] = \frac{t - t_0}{t_0} \end{array} \right.$$

注：此处没有考虑液体流动时消耗的动能，当选择的乌氏粘度计  $t_0 > 100s$  时，动能校正很小，可以忽略不计，即本实验不考虑动能校正；

### 5.1.2 测定方法及步骤

粘度法测定实验流程图如下（图 5-1），本实验所采用的乌氏粘度计示意图见图 5-2。

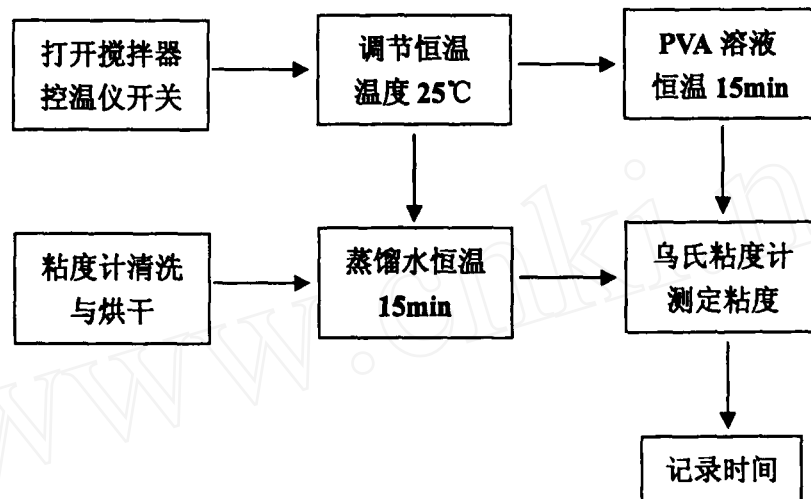


图 5-1 实验流程图

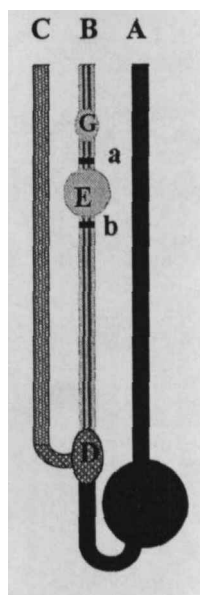


图 5-2 乌氏粘度计



具体实验操作步骤介绍如下:

- ① 将 100ml 装有蒸馏水的容量瓶, 放置恒温槽内恒温 15min 以上。
- ② 把乌氏粘度计固定在铁架上, 放入恒温槽中, 恒温水浸没至粘度计的 a 线以上。从恒温槽中的容量瓶内吸取 15ml 蒸馏水, 从乌氏粘度计的 A 管注入, 再恒温 15min。
- ③ 恒温 15min 后, 用手按住 C 管, 吸耳球放在 B 管口, 把溶液吸至 G 球, 然后放开。
- ④ 当溶液降至 a 线时, 即按下秒表记时, 至溶液降至 b 线时, 按下秒表结束实验, 所需时间记为  $t_0$ 。
- ⑤ 重复测定三次, 误差不应超过 0.5 秒, 取平均值。
- ⑥ 同理, 用移液管吸取 15ml 配好的 12g/L 的聚乙烯醇溶液, 从粘度计 A 管注入, 再滴加 2 滴正丁醇, 恒温 20min, 所需时间记为  $t$ 。

### 5.1.3 分子量的确定

#### (1) 实验仪器和试剂

仪器: 三支管乌氏粘度计 (如图 5-2)、玻璃恒温水浴、秒表、移液管、吸耳球、容量瓶等;

回收 PVA 粒: 在模拟退浆废水中, 将通过投加 8g/L 硫酸钠、1.2g/L 硼砂、1g/L 聚氯化铝作为凝结剂的盐析反应处理回收得到的乳白色凝胶团, 放置 24h 以上, 倒出析出的水分, 用蒸馏水反复清洗胶团, 然后切成小块干燥成粒以备用。

回收 PVA 溶液的制备: 选用水作溶剂, 将上述回收 PVA 粒, 溶于去离子水中, 水浴加热, 温度控制在 80℃~90℃之间, 剧烈搅拌下使该回收的 PVA 粒溶解 2-3 小时, 至完全溶解, 配制成质量分数为 4wt% 的溶液, 用于分子量测试研究。

正丁醇: AR, 起消泡作用<sup>[5]</sup>。

#### (2) PVA 原液的分子量确定

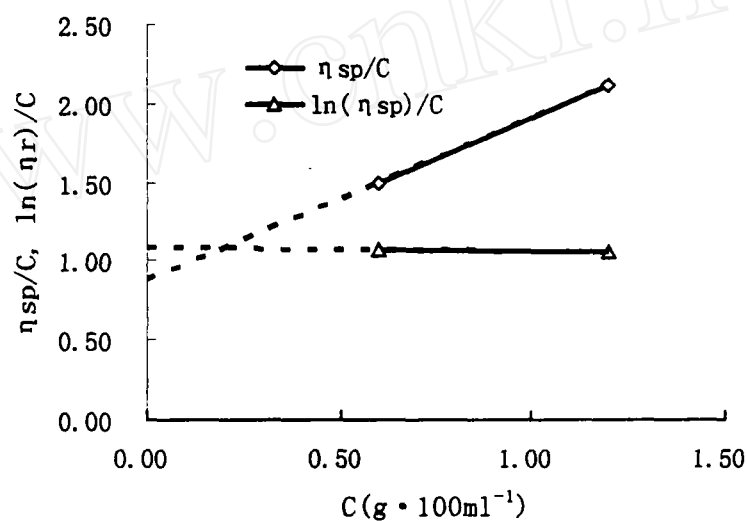
按照上述实验操作步骤, 分别对已配好的 12.00g/L 和 6.00g/L PVA 溶液进行实验, 所得数据记录如表 5-1, 结果分析见表 5-2,  $\eta_{sp}/C \sim C$ ,  $\ln \eta_r/C \sim C$  关系图见图 5-2。

表5-1 数据记录

项目 实验序号	蒸馏水	12.00g/L的 聚乙烯醇	6.00g/L的 聚乙烯醇
	$t_0$ (s)	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)
①	53.71	189.64	101.66
②	53.42	189.73	101.85
③	53.63	189.45	101.70
平均值	53.59	189.61	101.74

表5-2 结果分析

浓度 计算内容	12.00g/L的 聚乙烯醇	6.00g/L的 聚乙烯醇
$\eta_r = t/t_0$	3.5383	1.8985
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	2.5383	0.8985
$\eta_{sp}/C$	2.1153	1.4976
$\ln(\eta_r)/C$	1.0530	1.0685


 图5-2  $\eta_{sp}/C \sim C, \ln \eta_r/C \sim C$ 关系图

由图5-2,  $\eta_{sp}/C \sim C$ 和 $\ln \eta_r/C \sim C$ 两线反推后没有在y轴上交于一点, 则此时  $[\eta]$ 的值以  $\eta_{sp}/C \sim C$ 关系为准。由图可知, 其特性粘度为 $[\eta] = 0.8799$ , 由式 $[\eta] = KM^a$ 可得PVA的分子量为

$$M = \sqrt[a]{\frac{[\eta]}{K}}$$

其中: 30 °C时,  $K=6.66 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha=0.64^{[6]}$ , 则  $M = \sqrt[0.64]{\frac{0.8799}{0.000666}} = 75248$ 。

由于 PVA 单体的分子量为 44, 故 PVA 的聚合度为:  $75248/44 \approx 1710$ , 与其规格标示的  $1750 \pm 50$  的聚合度相差不多, 误差仅为 0.5%, 从而说明该法测高分子聚合度是可行的。

### (3) 回收 PVA 的分子量确定

根据上述实验步骤, 分别对已配制好的 10.00g/L 和 5.00g/L 的回收的 PVA 溶液进行实验, 所得数据记录如表 5-3, 结果分析见表 5-4 和图 5-3。

表 5-3 数据记录

项目 实验序号	蒸馏水	10g/L 的聚乙烯醇	5g/L 的聚乙烯醇
	$t_0$ (s)	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)
①	53.69	182.62	98.76
②	53.41	183.11	97.85
③	53.64	182.67	98.68
平均值	53.58	182.80	98.43

表 5-4 结果分析

浓度 计算内容	10g/L 的 聚乙烯醇	5g/L 的 聚乙烯醇
$\eta_r = t/t_0$	3.4117	1.8371
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	2.4117	0.8371
$\eta_{sp}/C$	2.4117	1.6741
$\ln(\eta_r)/C$	1.2272	1.2163

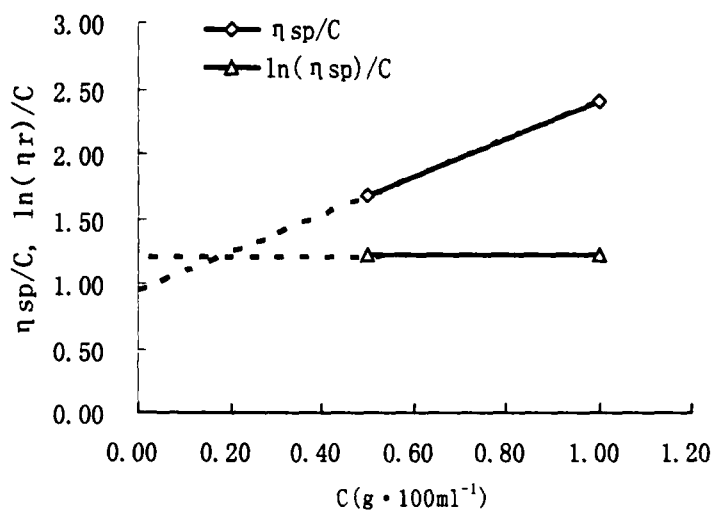


图 5-3  $\eta_{sp}/C \sim C$ ,  $\ln \eta_r/C \sim C$  关系图

由图 5-3,  $\eta_{sp}/C \sim C$  和  $\ln\eta_r/C \sim C$  两线反推后没有在 y 轴上相交于一点, 此时  $[\eta]$  的值以  $\eta_{sp}/C \sim C$  关系为准, 由图可知,  $[\eta]=0.9365$ , 由式  $[\eta]=KM^\alpha$  可得, 回收 PVA 分子量为

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}$$

其中: 30 °C 时,  $K=6.66 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha=0.64$ , 则  $M = \sqrt[0.64]{\frac{0.9365}{0.000666}} = 82975$ , 由于 PVA

单体的分子量为 44, 故回收 PVA 的聚合度为:  $82975/44 \approx 1885$ , 即回收 PVA 的聚合度为 1885 左右, 与完全醇解聚合度为  $1750 \pm 50$  的 PVA 原浆相差不多。因此, 从聚合度角度看, 以硫酸钠+硼砂+PAC 作为凝结剂的盐析反应处理回收得到的退浆废水中的 PVA 与原浆 PVA 相比, 聚合度有所变大。

#### 5.1.4 粘度的测定

配制浓度为 4% 的 PVA 溶液 (聚合度为  $1750 \pm 50$ ), 在 20°C 左右用回转式粘度计测定, 其粘度为 15~20mpa·s; 再用盐析法处理回收得到的 PVA 配制成相同浓度的溶液, 在相同条件下, 测定其粘度为 18~25mpa·s。即处理后, PVA 浆液的粘度有所增大, 这是由于 PVA 是多元醇, 与硼酸盐类交联, 产生双二醇型结构, 形成立体交联的原因<sup>[7]</sup>。

### 5.2 电镜扫描表征分析

#### 5.2.1 SEM 简介

扫描电子显微镜 (SEM) 利用细聚焦电子束在样品表面逐点扫描, 与样品相互作用产生各种物理信号, 这些信号经检测器接收、放大并转换成调制信号, 最后在荧光屏上显示反映样品表面各种特征的图像。扫描电镜具有景深大、图像立体感强、放大倍数范围大、连续可调、分辨率高、样品室空间大且样品制备简单等特点, 是进行样品表面研究的有效分析工具。与光学显微镜相比, 利用扫描电镜表面形貌衬度显示材料的微观组织, 具有分辨率高和放大倍数大的优点, 适合于观察光学显微镜无法分辨的显微组织<sup>[8]</sup>。

## 5.2.2 回收 PVA 的结构

### (1) 实验部分

回收 PVA 粒: 在模拟退浆废水中, 将通过投加 8.00g/L 硫酸钠、1.20g/L 硼砂、1.00g/L 聚氯化铝作为凝结剂的盐析反应处理回收得到的乳白色凝胶团, 放置 24h 以上, 倒出析出的水分, 反复清洗胶团, 然后切成小块干燥成粒以备用。

回收 PVA 膜的制备: 选用水作溶剂, 将上述回收 PVA 粒, 溶于去离子水中, 水浴加热, 温度控制在 80℃~90℃之间, 剧烈搅拌下使该回收的 PVA 粒溶解 2—3 小时, 至完全溶解, 配制成质量分数为 4wt% 的溶液。静置脱泡后, 移取 10ml 置于表面皿上, 自然风干 4h 后, 在 80℃干燥箱内干燥 8h, 即可制成无色透明的均匀薄膜, 用于扫描电镜研究。

扫描电子显微镜分析: 扫描电子显微镜分析是采用日本 JOEL(JSM-5600LV, IE 300 X, Oxford) 扫描电子显微镜—能谱仪测定回收 PVA 结构的。

### (2) 结果与讨论

#### A. PVA 的表面结构形貌

图 5-4 为通过 SEM 对原浆 PVA 和回收得到的 PVA 颗粒制成的薄膜的微观形貌进行观察的表面电镜图, 其中图 5-4a、b、c 分别为原浆 PVA 的表面电镜图, 放大倍数分别为 500 倍、2000 倍和 5000 倍, 图 5-4d、e、f 分别为回收 PVA 的表面电镜图, 放大倍数分别为 500 倍、2000 倍和 5000 倍, 放大倍数与原浆 PVA 相对应, 以便于比较分析。

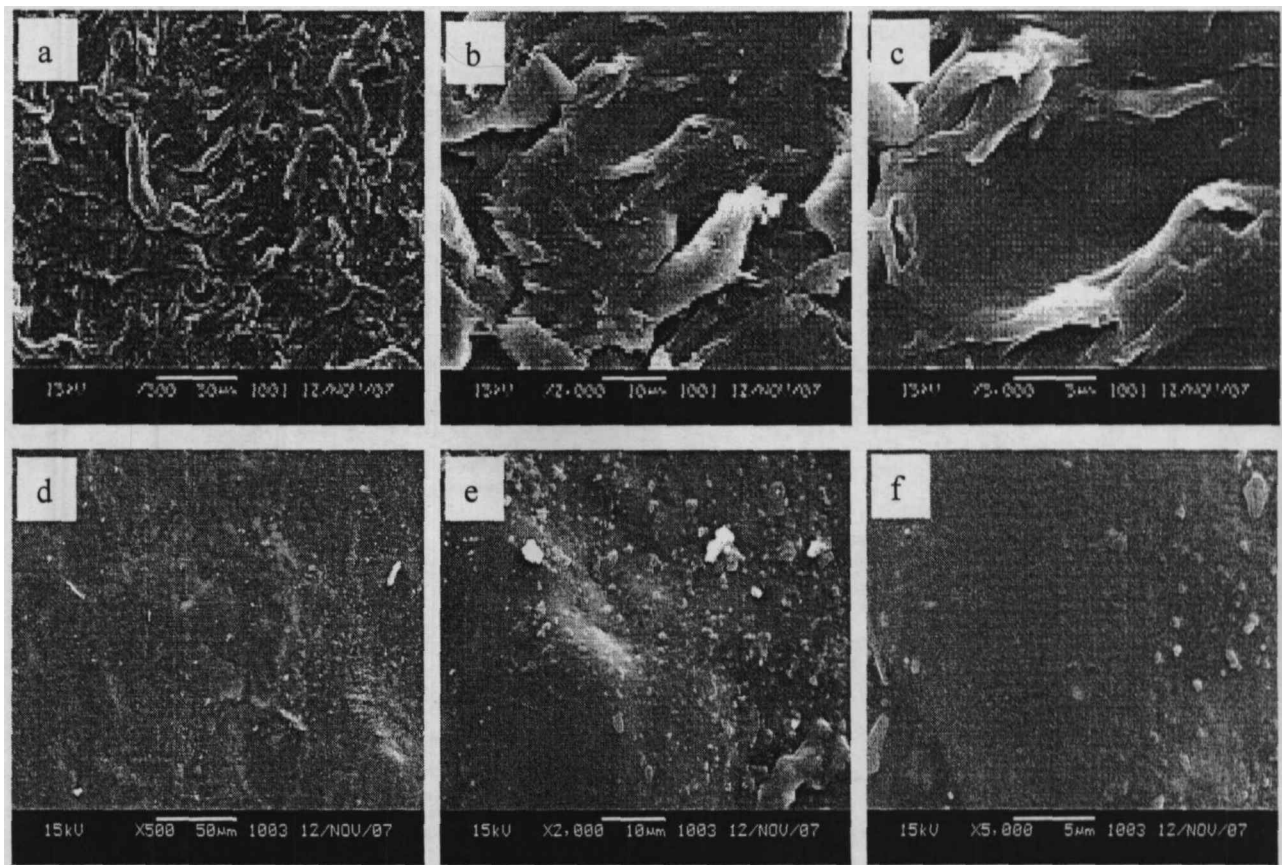


图 5-4 PVA 表面结构

由电镜图可见原浆 PVA 表面相均匀, 表面沟壑为 PVA 加工制取工艺所致, 没有见到异相颗粒, 而经过投加硫酸钠、硼砂、PAC 作为盐析剂的盐析反应处理回收得到的回收 PVA, 表面有少量无机盐的小颗粒分散于 PVA 连续相中, 颗粒平均粒径  $<1 \mu\text{m}$  <sup>[9]~[10]</sup>。

#### B. PVA 的断面结构形貌

图 5-5 为通过 SEM 对原浆 PVA 和回收得到的 PVA 颗粒制成的薄膜的微观形貌进行观察的断面电镜图, 其中图 5-5a、b、c、d 分别为原浆 PVA 的断面电镜图, 放大倍数分别为 50 倍、500 倍、2000 倍和 5000 倍, 图 5-5e、f、g、h 分别为回收 PVA 的断面电镜图, 放大倍数分别为 50 倍、500 倍、2000 倍和 5000 倍, 放大倍数与原浆 PVA 相对应, 以便于比较分析。

由电镜图可见原浆 PVA 断面相均匀, 回收 PVA 断面出现了细小的沟槽和颗粒, 说明盐析反应过程中, 由于硼砂的交联作用以及 PAC 的助凝作用, 硫酸钠盐离子产生很强的水合能力, 将大量水分吸附到自己周围, 从而使 PVA 发生脱水沉淀。由于 PVA 的脱水包括分子内脱水和氧化脱水, 空气中的氧气可将羟基部分脱水氧化为具有很强吸电子作用的酮羰基, 有利于脱水反应, 因此出现细小沟槽 <sup>[11]~[13]</sup>。

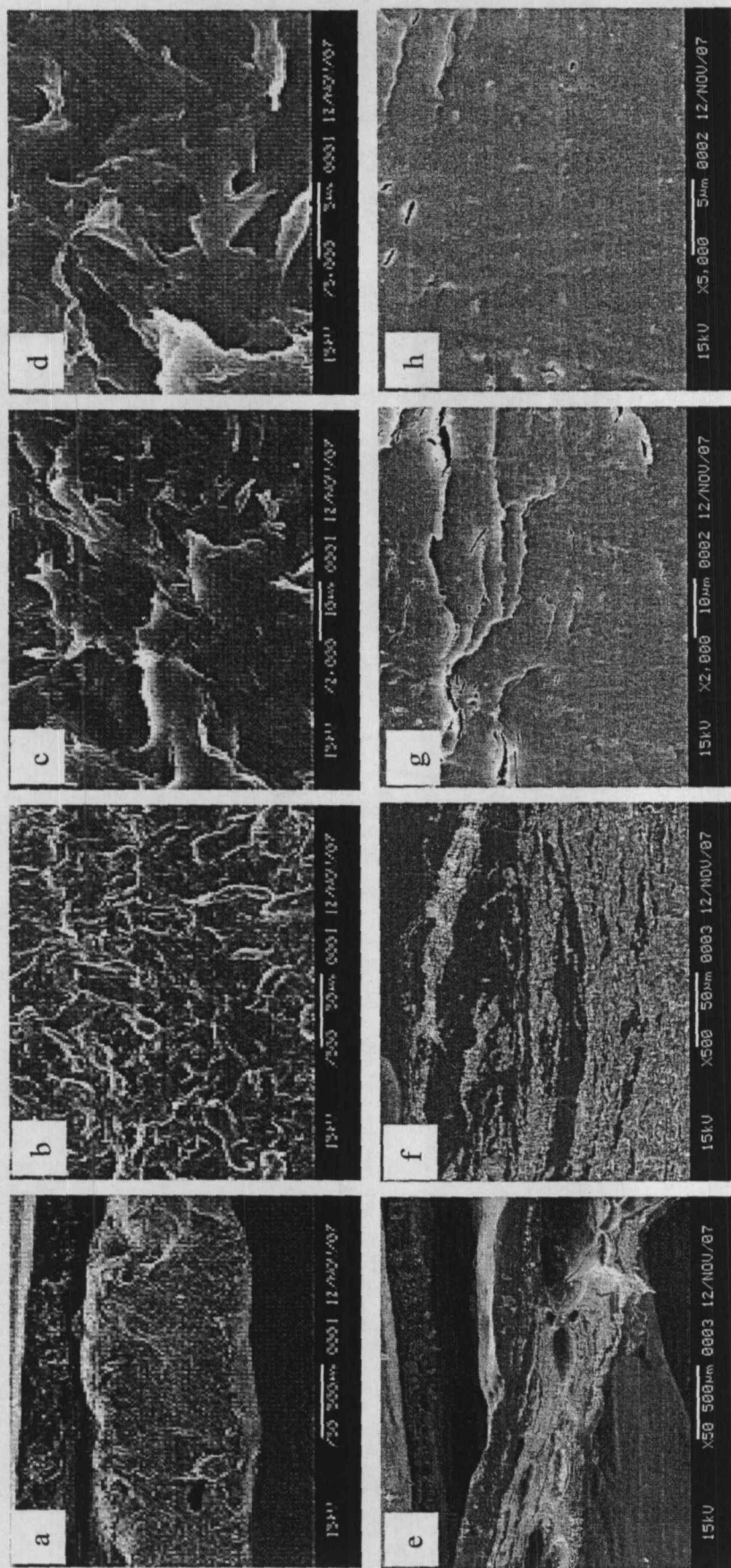


图 5-5 PVA 断面结构

### C. 不同搅拌条件下共混体的相容性

图 5-6、图 5-7 分别为通过投加硫酸钠、硼砂、PAC 作为盐析剂在不同搅拌条件下的反应所得回收 PVA 的电镜照片。由图可见，不同搅拌条件下共混体系具有不同的微观结构。图 5-6 为采用电动搅拌器搅拌速度控制在 100r/min 左右的条件下盐析处理回收 PVA，体系分布均匀，相容性较好，图 5-6b 为其表面电镜照片，图 5-6c 为其横截面电镜照片，只观察到很少量微相分离结构。图 5-7 为手动搅拌条件下盐析处理回收 PVA，图像表明，共混体内产生了微相分离，一些无机盐的小颗粒分散于 PVA 连续相中，颗粒平均粒径达  $2\sim 3\mu\text{m}$ 。从而进一步从微观上证实，搅拌条件对 PVA 回收有一定影响。

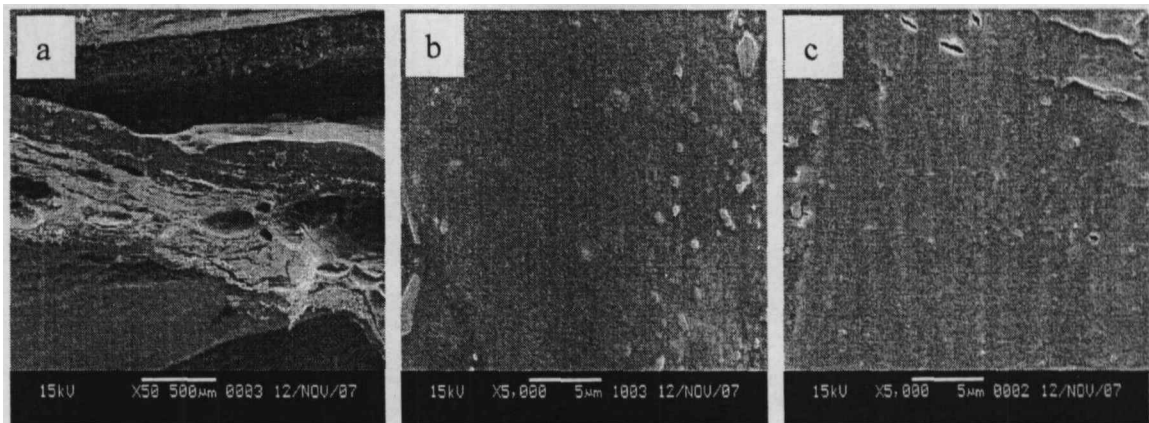


图 5-6 电动搅拌 SEM 图

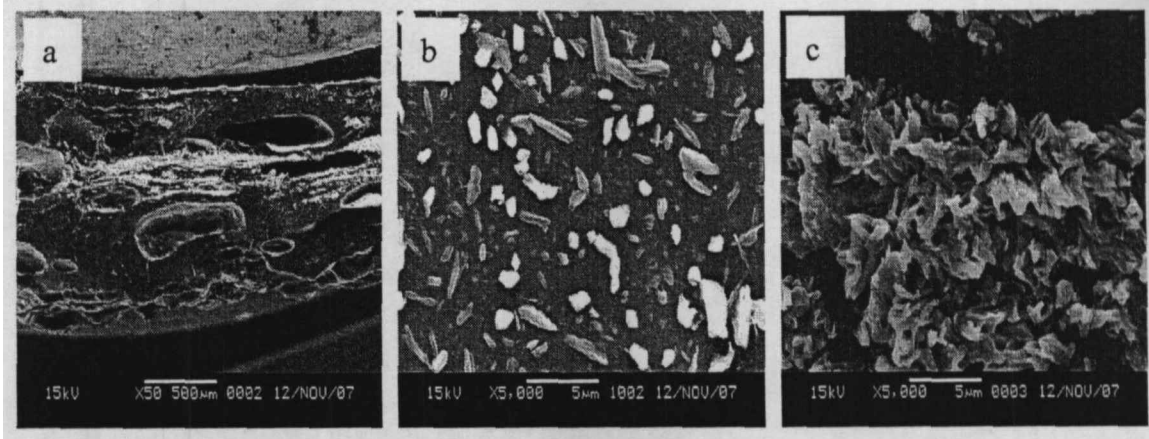


图 5-7 手动搅拌 SEM 图



## 5.3 红外光谱分析

### 5.3.1 红外光谱基本原理

近红外光谱(NIR)是近十年来发展最为迅速的高新分析技术之一。目前,大约有 50 多个国家和地区开展了 NIR 的研究和应用工作,特别是一些发达国家表现得尤为突出,这些国家拥有大量的各种类型的 NIR 分析仪器用于各行各业,有研究型、专用型、便携型,还有直接安装在工业生产线的在线型分析仪<sup>[16]</sup>。目前国际上 NIR 光谱仪的类型较多,按单色器分类,市场上的 NIR 光谱仪可分为滤光片型、光栅色散型、傅立叶变换型(FT)和声光可调滤光器型(AOTF)等 4 类。

红外光谱法利用红外辐射与分子振动或转动的相互作用,记录物质红外吸收的光谱,根据光谱吸收可以进行定性结构分析。由已知标准品的光谱图与未知化合物的光谱图对比,可以作为定性分析的依据。

红外光谱法是研究分子间相互作用的重要手段<sup>[16]~[21]</sup>,本实验采用傅立叶红外(FTIR)光谱法研究通过投加硫酸钠、硼砂、聚氯化铝作为凝结剂的盐析法处理回收得到的 PVA 及其共混物的变化,以此确定回收得到 PVA 的纯度以及盐析反应中 PVA 的结构变化情况。

### 5.3.2 红外光谱法分析回收 PVA 的结构

#### (1) 实验部分

**回收 PVA 粒:**在模拟退浆废水中,将通过投加 8.00g/L 硫酸钠、1.20g/L 硼砂、1.00g/L 聚氯化铝作为凝结剂的盐析反应处理回收得到的乳白色凝胶团,放置 24h 以上,倒出析出的水分,反复清洗胶团,然后切成小块干燥成粒以备用。

**回收 PVA 膜的制备:**选用水作溶剂,将上述回收 PVA 粒,溶于去离子水中,水浴加热,温度控制在 80℃~90℃之间,剧烈搅拌下使该回收的 PVA 粒溶解 2—3 小时,至完全溶解,配制成质量分数为 4wt% 的溶液。静置脱泡后,移取 10ml 置于表面皿上,自然风干 4h 后,在 80℃干燥箱内干燥 8h,

即可制成无色透明的均匀薄膜，用于红外研究。

红外光谱分析：红外光谱研究是在 NEXUS670 傅立叶变换红外—拉曼光谱仪上进行的，采用 KBr 压片制样，对回收的 PVA 进行表征。

## (2) 结果分析

图 5-8 为模拟废水中 PVA 浆液的红外光谱图，图 5-9 为该盐析法处理回收后得到的 PVA 红外光谱图，通过两个谱图的对比分析可知 PVA 红外光谱特征峰及对应的结构。

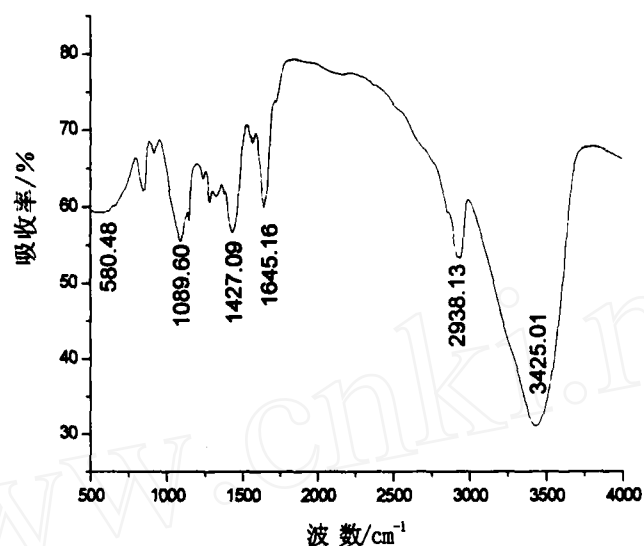


图 5-8 原浆 PVA 的红外光谱图

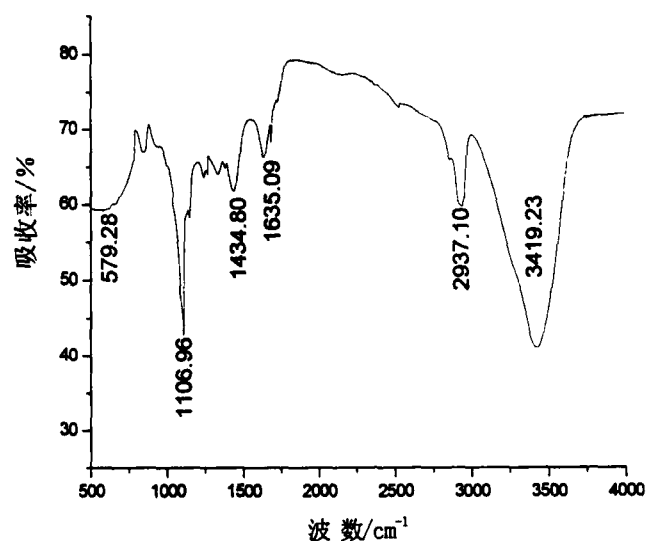


图 5-9 回收 PVA 的红外光谱图

红外分析显示,原PVA和回收PVA的两个图谱基本一致,从图5-8、5-9可以看出,在相同的位置范围内,都出现了PVA的特征峰。图5-9中,3419.23  $\text{cm}^{-1}$ 处出现一强峰,这是O-H伸缩振动峰,2937.1  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了一中等峰,为C-H伸展振动峰,1330~1600  $\text{cm}^{-1}$ 出现宽而散的峰,这是C-H弯曲振动峰,1106.96处的强峰是C-O伸展振动峰。两张图谱的吸收峰位置和吸收峰值几乎一样,只略有变化,表明经过投加硫酸钠、硼砂和碳酸钠发生盐析反应后,硼酸盐中B原子与-OH键相结合,生成双二醇型立体交联结构,使得回收的PVA聚合度有所提高,但也残留一些微量盐类杂质。

#### 5.4 本章小结

由第四章通过正交实验对盐析法回收PVA的凝结剂的优化选择进一步进行研究,最终选用聚氯化铝PAC作为一种助剂,并确定新凝结剂的组分为:8.00g/L硫酸钠+1.20g/L硼砂+1.00g/L聚氯化铝。本章对采用该优化选择下的凝结剂进行盐析反应得到的回收PVA的各种基本性能进行研究,包括其分子量的确定,粘度的测定,以及通过扫描电镜和红外光谱分析其晶体结构,并进一步分析盐析原理。

通过扫描电镜分析可知,原浆PVA表面相均匀,没有见到异相颗粒,而经过投加硫酸钠、硼砂、PAC作为盐析剂的盐析反应处理回收得到的PVA,表面有少量无机盐的小颗粒分散于PVA连续相中,颗粒平均粒径 $<1\ \mu\text{m}$ 。回收PVA断面出现了细小的沟槽和颗粒,说明盐析反应过程中,由于硼砂的交联作用以及PAC的助凝作用,硫酸钠盐离子产生很强的水合能力,将大量水分吸附到自己周围,从而使PVA发生脱水沉淀。另外,在不同搅拌条件下共混体系具有不同的微观结构,采用电动搅拌器搅拌速度控制在100r/min左右的条件下盐析处理回收PVA,体系分布均匀,相容性较好,而手动搅拌条件下盐析处理回收PVA,共混体内产生了微相分离,一些无机盐的小颗粒分散于PVA连续相中,颗粒平均粒径达 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

通过红外光谱分析可知,与原PVA相比较,两个图谱的吸收峰位置和吸收峰值几乎一样,只略有变化,表明回收的PVA残留一些微量盐类杂质。

上述结果表明采用该凝结剂处理回收的PVA, 基本性能不变, 但由于回收液中含有二价盐类, 在盐类没有清除时可用作粘贴信封、邮票等。若在此基础上, 对回收的PVA用于纺织上浆后经纱的断裂强力、断裂伸长、耐磨性和毛羽数等性能进一步作研究, 确定其以一定配比回用到经纱上浆中, 将可更好地应用到工业中。

### 参考文献

- [1] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 复旦大学出版社. 40~43
- [2] 东北师范大学. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990, 256
- [3] 山东大学. 物理化学与胶体化学实验[M]. 北京: 人民教育出版社, 1982, 131
- [4] 李宇虹. 凝胶过滤色谱测定高分子量聚乙烯醇分子量和分子量分布[J]. 天然气化工, 2003, (28): 57~59
- [5] 孙文凤. 粘度法测定聚乙烯醇分子量实验中正丁醇的影响[J]. 青海大学学报, 2006, 24 (4): 74~76
- [6] J.Brandrup E H Immergut. Polymer Handbook[M] Second Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1974.
- [7] A·鲁丁. 聚合物科学与工程学基本原理[M]. 北京: 科学出版社, 1988, 108~110
- [8] Masahiro Y, Mitsuhiro M, Mitsuo H, et al. Morphological study of cellulosic super water absorbents by CRYO-SEM observation[J]. Appl Polym Sci, 1994, 53: 1203-1209
- [9] Finley J H. Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings[J]. Analytical Chemistry, 1961, 33: 1925~1927
- [10] 吴人洁. 高聚物的表面与界面[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 188~199
- [11] 王艳丽, 杨虎. 化学交联与热处理对聚乙烯醇膜性能的影响[J]. 化学工程, 2006, 34 (8): 36~39
- [12] 冯长根. 聚乙烯醇纤维的改性与应用[J]. 化工进展, 2004, 23 (1): 80~

- [13] Brunskill. Method of producing fiber or film [P]. US: 582786,1996-12-10
- [14] 邓新华, 孙元, 边栋, 等. PVA/PAA-AM 共混高吸水纤维的微观结构与吸液能力[J]. 精细化工, 2005, 22 (3): 177~180
- [15] SieslerH W, OzakiY ,KawataS. Near-Infrared Spectroscopy: Principle Instruments and Applications. Weinheim (Germany):Wiley-VCH, 2002
- [16] Zundel GG. Hydration and intermolecular interactions, infrared investigations with polyelectrolyte membranes, New York: Academic Press,1996:36~113
- [17] 平郑骅, 叶匀分, 丁雅娣, 等. 傅里叶红外光谱法研究高分子共混物的相容性[J]. 复旦学报, 1997, 36 (4): 439~445
- [18] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近年来我国近红外光谱分析技术的研究与应用进展[J]. 分析仪器, 2006, 2: 1~9
- [19] 吴宏, 林志勇, 钱浩. FTIR 定量分析聚乙二醇/聚乙烯共混物组成[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26 (1): 70~74
- [20] 黄显南, 杨崎峰, 骆莲新. 膨化处理胶粘物的红外光谱分析[J]. 中国造纸学报, 2005, 20 (2): 106~108
- [21] 王猜, 范会林, 霍艳丽. 聚乙烯醇的热老化机理研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32 (2): 68~71
- [22] 张晓东, 刘馨, 栾吉梅. 改性聚乙烯醇共聚浆料的合成与性能研究[J]. 棉纺织技术, 2004, 32 (3): 145~147

## 第六章 结 语

PVA 浆料及一些新型助剂等难生化降解的有机物大量进入印染废水,是目前印染行业废水处理的一大难点。对含 PVA 退浆废水进行经济有效的预处理方法的研究和开发具有重大的意义,在处理的同时进行回收,既具有环境效益,又具有一定的经济效益。本文根据盐析法处理回收含 PVA 退浆废水具有设备简单、剩余污染少、回收的 PVA 可利用等优点,利用不同凝结剂配比进行盐析实验,对 PVA 退浆废水进行预处理研究。经过半年多的试验研究,得出如下结论:

### 6.1 结论

1. 通过投加硫酸钠作为盐析剂、硼砂作为胶凝剂,进行盐析反应处理回收 PVA 退浆废水,试验中改变盐析剂加入量、胶凝剂加入量、反应时间、反应温度、反应 pH 值等条件,通过测定反应前和反应后的 PVA 浓度和 COD,得出 PVA 的回收率以及 COD 的去除率,最终得到 PVA 回收工艺初步条件为:硫酸钠浓度为 14.00g/L,硼砂浓度为 1.40g/L 时,反应时间为 20min, pH 值为 8.5~9.5,温度为 50℃, PVA 浓度 12.00g/L 时, PVA 回收率可以 >90%。
2. 由比较实验结果可知,使用上述盐析法该回收工艺初步条件处理退浆废水,对于纯 PVA 上浆浆料的退浆废水处理效果比混合浆料的退浆废水效果更好。其中,纯 PVA 浆料的退浆废水中 PVA 回收率可达 90%以上,而 PVA:淀粉=7:3 的浆料的退浆废水中 PVA 回收率仅为 70%左右, PVA:淀粉=3:7 的浆料的退浆废水中 PVA 回收率为 60%左右。
3. 通过正交实验对上述盐析法该回收工艺初步条件进行优化,最终选用聚合氯化铝(PAC)作为一种助剂,并确定新凝结剂的组分为:8.00g/L 硫酸钠+1.20g/L 硼砂+1.00g/L 聚合氯化铝。试验中采用由 8.00g/L 硫酸钠、1.20g/L 硼砂、1.00g/L 聚合氯化铝组成的凝结剂时, PVA 回收率亦可达 90.8%,测得 COD 去除率为 84.2%,析出液的盐类浓度为 5.92g/L。从 PVA 回收率和 COD<sub>Cr</sub> 去除率的角度看,优化条件处理效果与初步条件相差不大,但硫酸钠、硼砂用量分别降低了 42.8%、14.3%,且出水中盐类浓度降低了 60.2%,从而降低了药剂成本费,

且盐类浓度的降低有利于后续生化处理,因此该法具有良好的环境效益和经济效益。

4. 采用优化条件下的凝结剂配比进行盐析反应得到的回收 PVA 的各种基本性能进行研究,包括其分子量的确定,粘度的测定,以及通过扫描电镜和红外光谱分析其晶体结构。通过乌氏粘度计测得回收 PVA 的分子量为 82975,其聚合度为 1885,与完全醇解聚合度为  $1750 \pm 50$  的 PVA 原浆相差不多,从聚合度角度看变化不大;从电镜扫描图片可以看出,回收 PVA 表面有少量无机盐的小颗粒分散于 PVA 连续相中,颗粒平均粒径  $< 1 \mu\text{m}$ ,断面出现了细小的沟槽这是由于脱水作用;通过红外光谱分析可知,与原 PVA 相比较,两个图谱的吸收峰位置和吸收峰值几乎一样,只略有变化,表明回收的 PVA 中残留一些微量盐类杂质。

## 6.2 问题与研究展望

由于实验条件和时间的限制,本文着重于在无机盐中选择硫酸钠和硼砂作为盐析剂和胶凝剂对 PVA 退浆废水进行实验,目前市场上涌现出各类新型凝结剂,如果实验条件允许的话,可以尝试选用几种新型高分子凝结剂,对 PVA 回收效果进行实验。

为了促进盐析法处理回收 PVA 退浆废水在实际工程中的进一步应用,建议在以下方面做进一步的研究:

1. 对盐析剂的组成成分及配比做进一步的优化选择,目前市场上出现大量的新型凝结剂,尤其是具有生物分解性的高效微生物絮凝剂,可对其性质及应用进行研究分析。
2. 本试验属于实验室研究,采用的是模拟的退浆废水,实际退浆废水的组成更加复杂,建议进行真实废水进一步进行试验以完善试验数据及其结果,为使其应用于工程实践进一步提供理论依据。
3. 对处理回收得到的 PVA 颗粒应用于经纱上浆工艺中的浆纱质量指标(如上浆率、增强率、减伸率、浆纱好轴率等)、上浆纱的性能参数(如上浆后经纱的断裂强力、断裂伸长、耐磨性和毛羽数等)进一步进行研究分析,以便更好的应用到经纱上浆工艺中。

## 攻读学位期间发表的学术论文目录

1. 郭丽, 奚旦立, 袁海源. 含 PVA 退浆废水处理技术及应用的研究. 今日科技, 2007,8(331):36~38
2. 郭丽, 奚旦立, 马春燕. 退浆废水中聚乙烯醇回收技术的研究. 净水技术, 2007 年 7 月收录
3. 郭丽, 黄承武, 奚旦立, 等. 退浆废水中聚乙烯醇的回收研究. 石油化工腐蚀与防护, 2007 年 8 月收录
4. Chunyan Ma, Li Guo, Shuhong Xu. Treatment and Reuse of Printing and Dyeing Effluent Based on Dynamic Ceramic Membrane. Progress in Environmental Science and Technology Vol.I, 2007 年 8 月收录, 国际会议
5. Chunyan Ma, Li Guo, Danli Xi. Experimental Study on Optimization of Preparing of PVDF/PVC/PMMA Blend Hollow Fiber Membrane, Iranian Polymer Journa, 09 Nov 2007, Received



## 致 谢

本论文是在奚旦立教授的悉心指导和亲切的关怀下完成的。导师渊博的学识、严谨的治学精神、一丝不苟的优良学风、开阔的胸襟和平易近人的待人态度给我留下了深刻的印象，令我终身受益。另外，课题组陈季华教授是纺织废水处理领域的权威人士，她在纺织上浆方面给予我悉心的指导和建议。在此论文完成之际，谨向奚、陈两位教授致以崇高的敬意和衷心的感谢！

在本课题的实验研究过程中，徐淑红博士后和马春燕博士给予了我大量的指导和帮助，在此一并送上我衷心的感谢！

在论文研究过程中，本组的周赛婕、陈玲、袁海源同学也给予我很大的帮助，在此表示感谢！

我提高了自己的自学能力、实验能力、查找资料的能力、数据处理和分析能力，也培养了合作精神。我明白了理论和实践联系的重要性，也知道了要学会探索，这些将使我在以后的工作和学习中受益终生。