



高浓度含酚废水的处理方法

作者: 李玲;严春晓;

出自: 2003 首届全国高浓度有机废水处理技术及工程建设研讨会

发表时间: 2003-12-16

摘要: 含酚废水在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一。本文在介绍含酚废水的主要来源及其危害基础上,深入研究了近年来高浓度的含酚废水的方法及工艺,并对常用治理方法的优缺点进行了比较。

高浓度含酚废水的处理方法

李玲 严春晓

(北京防化指挥工程学院三系环境保护教研室 昌平区 102205)

摘要 含酚废水在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一。本文在介绍含酚废水的主要来源及其危害基础上,深入研究了近年来高浓度的含酚废水的方法及工艺,并对常用治理方法的优缺点进行了比较。

关键词 含酚废水

酚是一种芳香族碳氢化合物的含氧衍生物。其羟基直接与苯环相联。酚类化合物被美国国家环保局列为 129 种优先控制污染物黑名单中的一种。酚类化合物是重要的化工原料或中间体,随着石油化工、塑料、合成纤维、焦化等工业的迅速发展,各种含酚废水也相应增多,由于酚的毒性涉及水生生物的生长和繁殖,污染饮用水源,对水体造成严重污染。含酚废水在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一。

含酚废水浓度不同,处理方法也不相同。通常将质量浓度高于 1000mg/L 的含酚废水,称为高浓度含酚废水。处理这种高浓度的废水,常用的方法有以下几种:

一、吸附法 利用一些多孔吸附剂较高的比表面积表现出的较强的吸附性能将废水中的酚类物质吸附,吸附剂吸附饱和后可再生使用,酚类物质也可以回收利用。常用的吸附剂主要有活性炭、磺化煤、大孔吸附树脂及有机合成吸附剂等。此种方法的最大优点是设备简单、操作方便、净化效率高、吸附量大及吸附选择性高等。活性炭吸附虽然吸附量大,但再生困难,因而其使用逐渐不为人们看好。磺化煤的吸附容量较小,处理后废水中含酚量远达不到排放标准,需进行二级处理。所以活性炭和磺化煤在处理高浓度含酚废水时受到了一定的限制。

大孔树脂较其它两种吸附剂有明显的优势,由于大孔树脂是内部呈交联网络结构的高分子珠状体,具有优良的孔结构和很大的比表面积,并具有良好的疏水性。试验结果表明,一些大孔树脂对水中酚类物质的吸附量与活性炭相当,它对废水中的酚类物质吸附可逆性好,对废水中酚的吸附率可达 95%~99%,酚类脱附回收率达 95%以上。可用 NaCl-NaOH 再生,解吸率近 100%,可反复使用 1000 次以上,且可回收酚类物质。经济效益远超过其它传统的除酚方法。

活性炭纤维(ACF)与传统的颗粒状活性炭相比,炭含量高、比表面积大、微孔发达、孔径分布窄、吸附速度快、吸附能力强和再生容易等特点,兼有纤维的外形和特性。ACF 表面含有多种基团,对含硫、磷和氧等元素的有机物有特别的吸附能力。苯酚既含有羟基,从理论上分析,活性炭纤维对苯酚具有良好的吸附性。有人采用活性炭纤维处理苯酚模拟废水结果表明,活性炭纤维对苯酚的吸附容量为 275.1mg/g,吸附饱和的活性炭纤维用 10%的氢氧化钠溶液再生,重复使用 3 次,吸附效率无明显变化。ACF 虽价格高,但吸附容量大,吸附剂再生速度快,循环使用寿命长,用量小,处理设备体积小。而且,用 10%氢氧化钠溶液再生,苯酚再生回收率可达 69.3%。因此,是很有使用价值与发展前途的水处理吸附剂。

二、萃取法 萃取法主要是利用难溶于水的萃取剂与废水接触,使废水中的酚类化合物在从水相转移到溶剂相中,从而达到酚类物质与水分离的目的。根据目前回收与处理含酚废水的技术水平和经济核算的结果,对于浓度高于 1000mg/L 的高浓度含酚废水,采取溶液萃取工艺,不失为一种经济高效的处理方法。

萃取法的实际应用表明,萃取剂及萃取设备的选定是至关重要的,这关系着废水处理的成本。正是以降低成本、提高效率为目的,萃取法不断得到发展。清华大学戴猷元教授等人经过多年的研究,开发出了 QH-1、QH-2 等络合萃取剂,这种络合萃取剂能与苯酚定量反应,然后以 NaOH 溶液为反萃取剂进行反萃取,这时



酚类化合物转化为酚钠而脱离溶剂相,回收酚钠后,萃取剂可循环使用,操作方便,处理费用低,有较好的社会效益与经济效益。在萃取器的选择上,他们选用了清华大学的专利产品H L离心萃取器。H L离心萃取器是一种集液-液混合与分离于一体的高效萃取设备,它的特点是两液相经强烈混合,在大于重力几百倍到几千倍的离心力场下,由于两相比重不同而分成两相,废水中的酚很容易地转到溶剂相,每台H L离心萃取器相当于一个理论级,工业上一般用3~4级萃取,3级反萃取。将两者结合用于处理含酚废水,经过3~4级萃取后,废水中酚浓度即可达到国家排放标准,含酚溶剂经三级反萃取后可回收酚。目前,用Q H络合萃取剂对国内20多个厂家的含酚废水进行了试验,废水中酚含量为 $147\sim 5\times 10^4\text{mg/L}$,经三级萃取均可达到 0.5mg/L 以下。对用蓖麻油生产癸二酸过程中的甲酚废水,采用Q H-1络合萃取剂处理也获得了成功。

另有人采用新型高效萃取剂—H L E处理水杨酸生产中含酚量高达 $6000\sim 12000\text{mg/L}$ 的离心废水,回收的酚钠用于水杨酸生产工艺,萃取剂H L E循环使用。结果表明,萃取剂H L E剂具有良好的萃取性能,萃取、反萃平衡速度快,萃取率达到99.5%以上,反萃率达到99%以上,分配比达100以上,而且溶解度小,消耗量小,分层速度快。而且目前H L E已被多家水杨酸生产企业应用,用户反应良好。实践证明萃取剂H L E是一种优良的萃取剂,有广泛的应用前景。

而尤子敬等人采用多塔对流法(即中分式萃取塔法)处理含酚废水的技术,使含酚废水的酚去除率达99.9%。这项技术采用了高分配系数萃取剂803"液体树脂为萃取剂,萃取工艺流程采用能够实现对流萃取的中分塔和电萃取吸附组成的闭路循环流程。利用这项技术对含苯酚、甲酚及硝基酚等多种废水的试验研究表明:酚去除率都在99.9%以上,一次处理即可达到国家规定的排放标准,处理效果好。这项技术具有非常好的环境效益和经济效益,它不仅可以使处理后的含酚废水达到国家规定的排放标准,同时还可以做到将废水中的有害物质酚回收利用、变废为宝。使处理费用与回收价值相抵,做到处理废水不花钱。目前,这项技术已在全国范围内获得了普遍推广。该法采用的803"萃取剂分配系数高,萃取负荷大、溶解流失少、挥发损失小、化学性质稳定。且中分式萃取塔是一种高效的萃取装置,是实现多级对流萃取的理想设备,易于操作控制,并且处理能力大,占地面积小,萃取效率高。这项技术可以处理多种含酚废水,并且适于所要求的各种处理规模,使用范围广。

三、液膜分离技术 液膜分离技术和溶剂萃取过程相似,也是由萃取与反萃取两个过程构成的。但是在液膜分离过程中,萃取与反萃取是同时进行,一步完成的。其传质速率明显提高,甚至可以实现溶质从低浓度向高浓度的传递。使分离过程所需级数明显减少,大大节省了萃取剂的消耗量。

万印华等人在用液膜法处理高浓度含酚废水的研究中,以表面活性剂LMS-3及高效破乳器EC-2,进行了对多种高浓度含酚废水处理的研究,取得了较为理想的效果。使用液膜分离技术,可有效地从高浓度废水中回收酚,对含酚 $10000\sim 47000\text{mg/L}$ 的高浓度含酚废水,内相富集酚可达 270g/L 以上,有很高的回收价值。液膜法处理高浓含酚废水速度快,效率高,对含酚 10000mg/L 左右的废水经二级液膜处理,即可降到 0.5mg/L 以下,而可直接排放;对于含酚高达 47000mg/L 左右的废水,经三级液膜处理,亦可达到排放要求。但是乳状液膜法需制乳、破乳等工序,工艺过程较复杂。

四、气提及蒸馏气提法 气提法是根据挥发性酚类化合物与水蒸气形成共沸化合物,利用酚在两相中的浓度差将酚水分离,从而使水得以净化。高浓度的含酚废水可用气提法处理,去除率在80%~85%。此种方法可回收酚,效率高,操作简单,但对不挥发性酚不能使用。

蒸汽脱酚原理是利用含酚废水中挥发性酚可与水蒸气形成共沸混合物的特性,当挥发性酚的蒸汽压与水蒸汽的蒸汽压之和超过外界压力时,含酚废水就开始沸腾,并促进挥发性酚由液态转入气态。同时,由于酚在气态中的平衡浓度大于酚在水中的平衡浓度,当含酚废水被加热至 $95\sim 100^\circ\text{C}$ 时,使其从脱酚塔顶部向下喷淋,与从塔底向上水蒸汽中,从而达到含酚废水净化的目的。然后,用浓度为8—15%的氢氧化钠碱液洗涤吸收蒸汽中的酚,含少量残酚的废水再输入电化学电解设备进一步脱酚处理后循环使用。

据报道,俄罗斯研制的蒸汽脱酚和电化学电解脱酚组合式水处理工艺,可将高浓度含酚废水处理达到循环利用的水平。蒸汽脱酚过程中,该设备可将 50000毫克/升 高浓度含酚废水,脱酚后达到 $1500\sim 3000\text{毫克/升}$,脱酚率达94—97%;亦可将 $40\sim 20000\text{毫克/升}$ 的中、高浓度含酚废水,脱酚后达到 $10\sim 90\text{毫克/升}$,脱酚率达99.55—99.75%。高浓度含酚废水经蒸汽脱酚处理后,水中仍含有一定量的酚,为进



一步处理使废水净化达到循环利用的水平,在蒸汽脱酚后采用了电化学电解技术进行深度处理。电化学电解脱酚处理可将浓度为 1500—3000 毫克 / 升的含酚废水,脱酚后达 0.05—0.5 毫克 / 升,脱酚率达 99.98—99.99%。经电化学电解处理后的水清澈透明,可直接循环使用。

五、生物法 对于高浓度的含酚废水来说,生物法的处理效果不是很好,但是随着生物新技术的发展,近来用生物法处理高浓度含酚废水也有一些报道。

应用包埋法固定化微生物技术处理废水是废水处理的新技术。经固定化酶和固定化微生物普遍比未固定化的微生物性能好,稳定、降解有机物能力强、耐毒、抗杂菌,耐冲击负荷。

应用包埋微生物法处理含酚废水。国内外资料已有一些报道。作为细菌的来源,多采用活性污泥培养驯化的方法而获得。有人用 PVA (聚己烯醇) 作包埋材料,加其他添加剂作混合载体。直接对土壤中微生物进行驯化包埋,用于处理中、高浓度含酚废水。同样获得满意的解酚效果。通过大量条件实验,得出了包埋法固定土壤中微生物处理含酚废水的适宜条件。实验结果不仅可用于含酚工业废水的治理,对其他工业废水的治理研究也具有指导意义。

六、结论 1、由于含酚废水水质变化大,酚类物质种类较多,处理含有不同酚类物质的废水时,应根据不同的性质选择合适的方法,必要时应将各种工艺优化组合,以达到较好的处理效果。

2、溶剂萃取法可以根据分离对象及要求,选择适当的萃取剂和流程,具有适应性强和分离效果好等优点。而且溶剂萃取通常在常温或较低温度下进行,能耗比较低,易于实现连续化操作。对于处理含有不同酚类物质的高浓度废水,溶剂萃取法是一种可供选用的较好的方法。

3、在吸附法中,随着大孔树脂的研究开发日益深入,它在含酚废水处理方面有很好的应用前景。在众多的吸附剂中,活性炭纤维具有炭含量高、比表面积大、微孔发达、孔径分布窄、吸附速度快、吸附能力强和再生容易等特点,越来越引起注意,但目前利用它处理含酚废水尚处于实验研究阶段,还未达到实用阶段。

4、作为新兴研究热点的超声波法、液膜法、生物法、光催化法及各种方法的耦合技术等,随着研究工作的深入,对于含酚废水的处理必将展现出良好的应用前景。

含酚废水的治理是废水处理中的一项主要任务,它既可做为消除污染、降低危害,同时又可实现废物回收的目的,减少了经济损失,减轻了社会负担。因此,在实际应用中应根据具体实际情况,如含酚废水的水质和水量等,进行周密详细的调查,并结合各类治理方法的特点,确定并选择适宜的治理方案及工艺流程,以达到变废为宝的目的。

参考文献: 1、刘天齐编 石油化工环境保护手册,北京:烃加工出版社,1990,370

2、柯伟卿 癸二酸生产中甲酚废水治理方法的进展.化工环保,1996,16(2):80

3、杨义燕、李芮雨、戴献元 络合萃取法处理工业含酚废水. 环境科学. 1995, 16(2): 35~38

4、张金利,李韦华,郭翠梨,等.活性污泥法在喷射鼓泡环流三相反应器中处理染料废水的研究[J].化学反应工程与工艺,2000,16(1):19~22.

5、李小忠等 含酚废水处理技术的研究[J] 城市环境,2000,14(2):28~30

6、刘勇弟等 活性炭纤维处理甲苯废水的实验[J] 上海环境科学,1998,17(4):30~32

7、黄霞等,固定化细胞技术在废水处理中的应用. 环境科学, 1993. 14 (1) : 41

8、蔚文等,固定化微生物技术在废水处理中的应用与研究. 上海环境科学, 1991, 10: 20