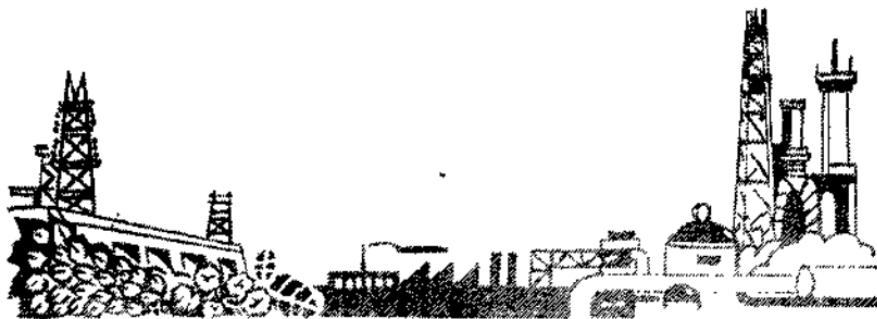


国外含酚废水的处理方法简介



国外科技参考资料 第51号

上海科学技术情报研究所

国外科技参考资料 第51号

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行 上海科学技术情报研究所印刷

1972年10月 第一版 (只限国内发行) 定价: 四分

目 录

一、物理处理法	(2)
1. 超声波法.....	(2)
2. 吸附法.....	(2)
3. 萃取法.....	(4)
4. 过滤、疏水滤床与滤床法.....	(4)
二、化学处理法	(5)
5. 离子交换法.....	(5)
6. 氧化法.....	(6)
7. 电化学法.....	(7)
8. 臭氧法.....	(7)
三、生物处理法	(8)
9. 活性污泥法.....	(9)
10. 塔式生物滤池法.....	(9)
11. 用酶处理含酚废水的可能性.....	(9)
四、其他新的处理法	(10)
五、含酚废水的回收实例	(11)
六、一点认识	(12)

国外含酚废水的处理方法简介

在气体加工、石油加工、油页岩加工、煤加工、某些聚合材料的制造、有机合成、农药及其他产品的生产中，都会产生含有酚和酚衍生物的废水，它对天然水，特别是地面水会造成严重污染^[1,2]。当酚浓度为1毫克/升时，对鱼有害；浓度更大时，它的毒性会大大抑制甚至停止一些微生物净化剂（细菌、蘑菇、海藻、软体动物和单细胞动物等）的自然生长速度。对微生物的致死浓度：酚为25~27毫克/升，甲醛为0.063~0.66毫克/升，甲醛和酚的混合物为0.93毫克/升。

处理含酚废水是目前最麻烦的问题之一。

各化学工业部门产生的含酚废水，在酚的浓度或组成方面，均有所不同。从煤焦油和褐煤油中可分离出33种酚，而在半焦化和氢化作用的焦油脚中可得到22种多元酚^[1]。废水中酚的浓度可以是百万分之几百直至几十克^[2]。当酚浓度低至0.1毫克/升，甚至0.01毫克/升时^[1]会使水源具有味道，不仅影响居民的日常生活用水，而且危害周围的动物和水禽。国外一般规定，若酚含量超过0.005毫克/升^[2]，水就不能饮用。有的文献指出，生活用水和养渔业水源的酚含量不得超过0.001毫克/升。有人认为在0.03毫克/升时可嗅出酚气味时即可尝出酚味道^[1]。酚浓度接近100毫克/升，就会破坏水生动植物区系，从而阻碍河水需氧自然净化顺利进行^[2]。在含酚废水排放区内，酚的扩散距离远达2,500米左右，土壤表面下50米深处的土中仍可测出酚^[1]。

酚、甲酚及其同系物能氧化为二氧化碳和水，邻苯二酚、

对苯二酚及其衍生物则不完全分解而生成中间体^[1]。

国外含酚废水的处理方法，大体可分为：（一）物理处理；（二）化学处理；（三）生化处理；（四）其他新的处理方法等。

一、物理处理法

在物理和物理化学方法中，国外曾试验用超声波、吸附、萃取、过滤等方法。

1. 超声波法

苏联首次试验用超声波法除去水里的酚。它是一种接近于用曝气细菌除酚的方法，随着超声波振动强度的增加，酚被氧化的速度也加快。因为该法对于浓度为48毫克/升的溶液，只能够除去98%的酚，还剩下约1毫克/升，仍超过排放标准，故不能实际应用，尚属研究阶段。今后，若在强放射性物质存在下，可能在工业中应用。

2. 吸附法

吸附法是一种利用吸附剂脱酚的较普通的废水处理方法。研究较多的吸附剂是活性炭。常用的吸附剂是石灰、矿渣、煤等，这些吸附剂虽然吸附容量不大，但不需要再生^[1]。据报道，用木纤维物料（如纸浆、锯屑、薄木片、木刨花等）也可净化含酚废水。木纤维可应用于酸性（pH值为6.5）废水的处理，常压操作，操作温度一般在5~30℃之间，可处理含酚、多元酚或酚衍生物（如一或多氯苯酚、硝基苯酚、卤代硝基苯酚）的废水，基本上完全脱除浓度为20~30毫克/升的酚^[3]。

一家生产2,4-二氯苯氧基醋酸和类似化合物及其酯类的除莠剂工厂采用两台顺序排列的活性碳吸附塔处理含酚废水。

当一台吸附塔暂停运转时，另一台仍能使废水的酚含量降低至规定的极限，即1毫克/升(废水原来含酚和甲酚10毫克/升，氯酚和甲酚100毫克/升)。所以，在正常的两段操作中，第二台起精制的作用。各路废水在13,249升的槽内混合，保存于35,962升的进料槽中，然后送去吸附。废水向上经过每只吸附塔，去两段中和槽，以石灰调节pH值。一台吸附塔定期停止运转，调换活性碳。嗣后，该一台作为第二段，而另一台改为第一段。废活性碳从吸附塔取出，送入废碳贮槽，待装满后开动再生炉。该炉是多床炉，碳向下依次经过6个炉床，温度逐步升高。碳细孔中吸附的有机物挥发或者烧去，经烟道进入后燃烧器。出气温度约为316℃。进入再生炉的空气量得到严格控制，以防烧去大量碳，但仍有5%左右的碳损失掉。后燃烧器在982℃操作，需要辅助燃料。这样，不完全燃烧的产物就不致逸入大气。热的碳自再生炉转移至骤冷槽，用水冷却后，送入再生碳贮槽。所用颗粒活性碳的平均粒径为1毫米，总表面积为每克1,050米²，松密度每立方厘米0.4克。每台吸附塔装有活性碳8,164.66公斤。据报道，用这种活性碳吸附，费用比其他方法低，而操作效果更好，还可完全脱除废水中的醇(主要是辛醇)和氯苯氧基醋酸，滤出悬浮固体，吸附不能用澄清法或生物降解法净化的溶解的有机物，但由于废水的pH值为0.5，需采用耐腐蚀材料，如木材、纤维增强塑料、玻璃、特殊金属及耐酸砖^[9]。

一家树脂工厂的废水含2,500毫克/升酚和1,400毫克/升悬浮固体。该厂采用澄清，活性碳(类似上述活性碳产品)吸附法进行处理。废水中添加硫酸，使pH值达4.2，静置24小时，则悬浮固体量低于50毫克/升。然后，送入大小为3.2×9.144米的钢槽中，与4.572米深的活性碳床层接触，酚被吸附。用浓苛

性钠溶液和热水回洗，使碳再生，同时回收生成的苯酚钠^[17]。

国外现正在研究代替活性碳的吸附剂，目标是成本低，又不需再生。一种是利用石油裂解的碳黑；另一种是利用沥青炭处理含酚废水。后一种方法的除去率比较高，15毫克/升的含酚废水可除去85%，200~900毫克/升的废水可除去60%^[18]。近来捷克用劣煤制成吸附材料用以代替活性炭处理含酚废水^[21]。

3. 萃取法^[19]

利用萃取法脱酚，研究较多的是石油产品脱酚和废水脱酚。除选择高效率的萃取剂外，现在正在研究再生程序的简化。

原来的回收法对含酚超过2,000毫克/升以上才较经济。而萃取剂采用廉价的轻质循环油，以高达5~10倍的萃取剂比例，用1段萃取可对200毫克/升以下的酚除去90%。

正在研究的高性能和经济便宜的萃取装置有：振动板萃取塔、圆板型萃取器和回转圆板萃取器等。为了在萃取剂中添加第三物质以提高萃取剂的选择性、萃取能力和萃取速度，有两种正在研究的方法：一是添加高纯度醇；一是添加不溶于水的链状高分子胺等有机溶剂；用氢碱萃取酚，用氢氧化钠可同时回收酚和再生胺。

回收萃取的酚，一般多用碱。正在研究利用碳酸氢钠提高回收率和妨碍硫酸钠回收效果的因素，据称浓度需控制在0.5%以下。萃取处理作为生物氧化处理的预处理和生物氧化处理的负荷减轻法以及回收酚等也在进行研究。

4. 过滤、疏水滤床与滤床法^[19]

过滤、滤床、疏水滤床和干燥床等，不仅能有效地处理含酚废水，而且还能有效地处理生物耗氧量和化学耗氧量，能和其他处理装置联合使用。这种处理方法与生物学处理法相比，

除去率较低(约80%)，但每个装置的处理量大，是处理低浓度含酚废水的有效方法。

美国一化学公司采用以矿渣作过滤材料的疏水过滤床法，不但能使酚的除去率达80%以上，而且还能降低生物耗氧量。采用快速接触床，并辅助地吹入空气，就能在几分钟的接触时间内，使酚进行嗜气性氧化。

疏水滤床法处理脱酚后的酚水也获得了良好的效果。其优点为：维护管理费用低，对药品的抵抗力强，但造价高，占地面积大，处理时间也长。1953年，日本川崎钢铁公司千叶工厂即使用了此种处理方法，但由于生物膜的接触时间短，故处理效果稍差。因此当要求高程度处理时，可做为两段处理的一段，与活性污泥法或碎曝气槽法联合使用^[21]。

二、化学处理法

通常所用的化学方法一般是以氧化剂作为基础的，大体可分为：离子交换、氧化、臭氧、电化学以及用酶等方法。

5. 离子交换法

脱酚的离子交换法有阴离子交换树脂和磺化碳等方法。

离子交换树脂的解吸技术有甲醇水蒸气法。利用磺化碳处理，可保证醋酸丁酯—乙醇混合物的解吸以及碱再生150次以上的循环作业。离子交换树脂处理技术尚存在以下几个需待解决的问题：树脂的成本高；交换容量比活性炭吸附量少；其他阴离子的影响大等。

用离子交换剂处理含酚废水时，会同时产生两种现象：离子的交换和吸水作用。最经济的办法似乎是用混合床，以一台塔脱酚。由一份Duolite C20和两份Dulite A102D离子交换树

脂组成的混合床脱酚，得到无酚又无矿物质的水，可回收利用。如不需要回收酚，可用苛性钠使树脂再生。要回收的话，则可以用甲醇。酚可从树脂中完全洗提出来，不致使树脂中毒^[12]。

酚还可以通过沉淀、阳离子和阴离子交换从废水中脱除，化学耗氧量大大减少。用苛性钠($\text{pH} \leq 10.5$)沉淀除去半聚合的酚。清彻的溢流直接加入离子交换器，流量是交换器体积的8倍。在阴离子交换中，将pH值调节至 ≥ 9.0 可获得尽可能高的效率^[10]。

6. 氯化法

废水的氧化处理，有使用臭氧、过氧化氢、氯^[9]、溴^[9]、高锰酸钾^[8]、酸等处理废水^[1]。曾以来自氯酸钙的 $\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$ 混合物使半焦化废水中的酚降解。混合物的浓度为每升0.077克 ClO_2 和0.041 Cl_2 。于25℃下在1.5米长的玻璃柱中测定降解率，用比色法测定酚。酚的降解属1级反应^[11]。

含酚和甲醛的废水中添加酚达1:1.02~1.12的酚—甲醛克分子比，加入盐酸至0.15~0.10N酸度，在80~85℃加热两天，经沸腾脱水完成净化^[12]或者，在含 pH OH 、 HCHO 、 MeOH 、 NaOH 的废水中加入0.1~2.0重量%的增塑剂或表面活性剂(离子或非离子型)，再用硫酸中和。增塑剂或表面活性剂加速酚醛树脂缩合物的沉淀。辛醇是最有用的增塑剂，十二醇也较好。表面活性剂如环氧乙烷-蓖麻醇酸甘油酯缩合物、硫酸十二酯、烷基苯磺酸钠、烷基萘磺酸钠等使沉淀速度提高9倍左右。生成的树脂缩合物可重新利用^[13]。

此外，还利用氧化铜-氧化铬^[14]催化剂使废水中的酚气化，并在300℃温度下进行氧化反应，较低温或废气温度为180~220℃时能完全氧化。这种方法比锰催化和无催化高温氧化法更有效。

关于化学氧化法，日本有人正在进行动力学分析，并比较了酚的氯处理和二氧化氯处理，结果证实后者具有比前者大2.5倍氧化力，只需三分之一到五分之一的量即可获得相同的效果，而且还不产生副产物氯酚，适合于低浓度酚废水的处理，利用氯处理尚需解决的问题是处理后如何除去残剩的氯和副产物质。

7. 电化学法

电化学法也正在得到应用。在炼焦工厂，正在利用电化学阳极发生的氧和氯进行直接氧化的脱酚实验。主要流程是：利用石墨阳极和铁阴极，两电极的距离为10毫米，阳极电流密度为1,000安培/米²，电压为3.3伏，60℃时进行电解，即可氧化1,200~1,300毫克/升酚液或80~150毫克/升的洗涤液。如果添加2%的食盐，以80瓦时的电力，可使1米³的酚液完全氧化。但是，据报道即使添加能提高酚氧化速度的氯化钠，也是不够经济的^[14]。

8. 臭 氧 法

臭氧虽然也被利用于脱酚，但是因为发生装置价格昂贵，其本身价格又较氯高，故没有被普遍推广。

臭氧的氧化能力为氯的2倍，杀菌力也超过氯几百倍，而且还不象氯那样副产很多恶臭物。这种氧化处理法在经济上比氯处理优越，也不需要象生物处理所占用的那样大的面积。如果今后制臭氧的机器价格下降，将会发挥更大效力。

关于臭氧的氧化效率，以pH值高为有效。当酚浓度高达300~1,200毫克/升时，需要的臭氧为理论值的1~2倍。随着浓度下降，效率也跟着降低，酚为50毫克/升时需要的臭氧为理论值的3倍，酚为5毫克/升时臭氧需要量为理论值的10倍^[15]。

三、生化处理法

生物化学净化法在工业上深度净化废水方面占重要地位，约占95~98%^[1]。它利用微生物自动净化水的天然能力^[1]，但过程十分细致，因效率受培养基中动植物区系的变化的影响^[2]。为了强化净化过程，须采用适宜的装置，如曝气池、曝气池-混合器、沉淀池、循环水池、生物过滤池等。通过分离出特殊菌系和微生物种并进行培养，加强了细菌破坏各种有机物的能力，例如，用假单胞菌科植物区系处理酚含量为750毫克/升的工业废水时，可脱除99.8%的酚^[3]。较浓的废水可预先进行绝氧发酵，然后在有氧条件下最终净化^[1]。

为了简化工业含酚废水的净化，生活污水可以与工业废水联合净化^[1]，但应事先研究工业废水量对生活污水量之比，因为要除去废水中的有毒物质，通常不能超过此比率。研究工作必须经过足够长的时间，以便能引起酚代谢的微生物同污水中通常存在的微生物进行必要的平衡^[3]。

在养料存在下充气，从花园土壤研制成细菌培养基，可使酚为生物所破坏，在37℃、pH=7~8、空气速度每分钟0.00566米³的条件下，浓度为420毫克/升的酚于3.5小时内破坏，浓度为890毫克/升，需要5小时的处理时间，1,170毫克/升，则要11.5小时^[4]。

一家酚醛树脂生产厂处理含酚废水的装置包括一台混合槽和一个浅沟。混合槽容积为20米³，供废冷却水稀释废水之用。浅沟容积为360米³，稀释后的废水在此进行循环和充气。培育剂来自处理焦化厂含酚废水的现有净化设备。每日需要将10公斤左右的25%氢氧化铵溶液和1.5公斤左右的磷酸

钠作为养料加入上述曝气沟以维持细菌生命。送入曝气沟的酚每日达35公斤。当有机杂质总输入量为每日140~150公斤时，酚的降解率维持在99.9%的水平。净化的废水中总有机物浓度降至每日6~8公斤，酚浓度最高为百分之一。据称，这种装置投资低，比较可靠，不发生故障^[53]。

9. 活性污泥法

曾用稀释的废水对连续进料的活性污泥作了试验，获得很高的处理效率：酚脱除率达98~99.7%，化学耗氧量降低79~95%。应用于工业处理所得的结果与实验室数据相似^[6]。

根据生化净化的操作经验以及一系列科研工作可以得出结论：应该采用多段净化，以提高效率^[11]。

最近，出现了一些用活性污泥处理废水的新型装置。例如，用一个分隔成三部分的单槽将曝气和澄清两个过程结合起来，单槽的中央是曝气池，其外面的下流环隙供污泥沉降，上流环隙供进一步沉降之用。该槽可用卡车运输，迅速安装，还可搬迁，占地面积为一段装置的三十六分之一左右，不到55.742米²^[18]。

10. 塔式生物滤池法

塔式生物滤池的研究在东德很受重视^[21, 22]，很早即用其处理城市生活污水及其他工业废水。1955年，在赫里斯特第一次以塔式生物滤池处理了含酚废水，而且效果良好。试验是在直径为3.5米，高为20米的塔中进行的，单元酚的含量为250毫克/升，多元酚为1,500毫克/升；水力负荷为2.5~7.5米/时，在生化需氧量为2,000毫克/升时效果最好。

11. 用酶处理含酚废水的可能性

新近报道，酶可能对处理废水中的酚有效，而且便宜，因此正在研究多酚氧化酶的生产和稳定问题。这类酶可用于以电

极为基础的装置中检定酶，也可用于水的处理，使酚催化分解成无害的生物降解性化合物^[7]。

四、其他新的处理法^{[15]、[16]、[20]}

一种从催化裂化炉废水中除去酚的新自动方法称为 PHENEX 法，已在美国和欧洲运转，日本富士石油炼油厂也在建造中。采用该方法处理含酚废液效果较好，且经济可靠。

该法的流程是含酚废水和轻质催化循环油混合而后进入 PHENEX 装置。由于轻质催化循环油中含有大量芳族化合物及微量酚，因此最适宜含酚废水的处理。通过含酚废水与轻质催化循环油的接触，在轻质催化循环油中用混合阀对酚进行搅拌形成油水乳状液，而后从电气式空心槽的下部流出，通过高压电场，再从电气槽的上部流出。在通过高压电场时，小的水珠相互凝聚成大的水珠，沉积于槽的底部并被连续排出。利用界面调整器使水和油的界面保持在一定水平上，从而把不含油分的水从槽底部连续排出。

轻质催化循环油和含酚废水的混合率一般为 1:5~10。采用单级式酚的排除率可达 75~90%。循环油可用弱碱、强碱或氯处理，脱除酚和硫化氢，以便重新使用。循环油中的酚并不一定需要除去，因为酚会抑制油的氧化沉淀物的生成。所以，要长期贮存的话，还是含有一定酚为佳。上述装置的运转不需要另外增加人力，也不需要多照料。

PHENEX 流程除能有效地排除含酚废液中的酚外，还具备以下几个优点：(1)结构简单，设备成本低；(2)不需要化学试剂和蒸气，实际应用时仅耗费少量电力；(3)在催化裂化装置的含酚废液中一般含有少量游离油，利用蒙伯克型电气槽

也可以将这种游离油排除；(4)废水中酚的排除能够提高废水处理装置(活性污泥装置)的性能，(5)轻质催化循环油中一般含有少量悬浮液，通过PHENEX的反应器即可将水分排除。

五、含酚废水的回收实例^[18]

美国道公司已将酚的生产与氯碱生产合为一个“封闭生产圈”。其方法是在制苯酚所得的盐水中除去所含的酚和其它有机杂质。用活性碳吸附有机物质；废苯酚同收循环。其它有机物送往生物处理系统。纯净盐水用作氯碱生产的原料。据称该技术可应用于许多生产过程，包括苯氧基类除草剂、氯苯酚以及苯酚的生产。

美国南部一塑料树脂厂排出的含酚废水已灌满了容量为850万加仑(38,670米³)的废水湖。该废水中含酚量达2,500毫克/升，固体悬浮物含量为1,400毫克/升。目前的处理方法是：在废水中加入硫酸使其PH=4.2，静置24小时，使悬浮固体澄清至50毫克/升以下，然后利用附近原有的钢罐(3.2×9米)，用4.5米活性碳床吸附废水中的酚。用浓苛性碱溶液及热水回洗活性碳使其再生并回收酚钠盐。现在还以每分钟25~50加仑(114~227升)的流速使废水通过活性碳吸附剂，进行间断操作处理。

日本炼铁厂都采用萃取法脱酚。这种方法是首先用粗苯萃取废液中的酚，然后用苛性钠除去苯中的酚。用这种萃取法的处理效果很高，例如采用奥托式循环萃取法的回收率可达94~98%。此外，采用保比尼方式的苯萃取法，处理效果也大体相同。

日本三井东压化学工业研究所和三井造船研究所共同研制成功采用活性污泥法的高浓度含酚废水净化装置，能使每吨

含酚 2,000 毫克/升的废水分解净化到 20 毫克/升。这种处理方法分三个阶段进行，第一阶段用焦油分离塔净化废水，在第二阶段用硫酸亚铁中和，加磷酸使废水中生长细菌。第三阶段再将废水导入活性污泥槽，采用活性污泥法处理酚。

六、一 点 认 识

国外处理含酚废水的方法很多，各有利弊，就其发展总趋势看，生化处理法在国外已被广泛采用，国内也已陆续应用，但是，一般的生化处理方法存在占地面积大，投资费用多，管理复杂等缺点，对于上海地区厂房场地紧的具体情况，限制了该法的推广。从上述国外报道的资料中，可注意如下几种方法：

1. 生化处理的新方法——塔式生物滤池法^{[23]、[24]}。该法不仅有良好的处理效果，而且最大的特点是占地面积小；管理容易、维持费用少；可以处理高浓废水。

2. 采用多段生物处理法，作为含酚废水彻底净化的可靠方法^[21]。

3. 关于焦化厂的含酚废水处理，苏联认为生物处理很不经济，管理又较复杂，因此，提出利用焦化厂含酚废水作为工业水循环系统的水稳定剂，这样既保护了金属不受腐蚀，同时又防止了在冷却塔上生成绿菌。这种将含酚废水加入循环水冷却系统则是一条值得探讨的途径。

4. 吸附法是较好的一种含酚废水处理法。但吸附剂的选择是个关键性问题，研究较多的吸附剂是活性炭，但国内供应紧张，而石灰、矿渣、煤（包括褐煤）、木纤维物料（如纸浆、锯屑、薄木片、木刨花）等作吸附剂，则原料取之不尽，虽然吸附容量不如活性炭，但不需要再生，这是值得研究的含酚废水处理法。

参 考 文 献

- [1]Хим.Пром.Укр,1967,№.4, 22~24
- [2]Chim.Ind.Génie Chim,1970,103,№.4, 429~434
- [3]Terres Eaux,1967,20,№.51,46~49[Chem.
Abstr, 1968,68,№.4,15890]
- [4]Technology(Sindri),1966,3,№.4,188~191
[Chem. Abstr,1968,68,№.4,15887]
- [5]Chemik,1969,22,№.4,133~137[Chem. Abstr.
1969,71,№.18,84353]
- [6]Stud.Prot.Epurarea Apelor,1971,15,165~197
[Chem, Abstr,1972,76,№.24,144614]
- [7]Chem.Eng,1971,78,№.7,39
- [8]法国专利1,494,907[Chem. Abstr,1968,69,№.4,
12804]
- [9]Chem.Eng,1971,78,№.12,47~49
- [10]Vatten,1971,27, №.4, 434~440 [Chem. Abstr,
1972,76,№.22,131184]
- [11]Przem.Chem,1968,47,№.3, 163~165 [Chem.
Abstr,1968,69,№.4,12786]
- [12]西德专利申请书2,054,753[Chem. Abstr,1971,75,
№.4,25027]
- [13]捷专利139,862 [Chem. Abstr., 1972,76,
№.18, 103536]
- [14]Укр.Хим.Ж., 1968, 34, №.10, 1069~1073
[Chem. Abstr., 1969, 70, №.12,50292]

- [15] J. Water Pollut. Contr. Fed., 1968, 40, No.5, Pt.1, 869~872 [Chem. Abstr., 1968, 69, No.14, 54162]
- [16] 石油与石油化学, 1972, 16, No.1, 80~81
- [17] Chem. Week, 1971, 108, No.13, 25~27, 30~32
- [18] Chem. Eng., 1971, 78, No.10, 56
- [19] “国外科技动态”中国科学技术情报研究所 1971, No.10, P.9.
- [20] “国外科技动态” 1972, No.7, P.52. 中国科学技术情报研究所
- [21] “国外焦化厂酚水处理” 1966, 鞍山焦耐设计研究院
- [22] “国外焦化厂含酚废水的生物处理” 1972, 鞍山焦化耐火材料设计院
- [23] “食品工业”(日刊)14, 19, 1971.
- [24] “新版除害与回收”(日刊), 1971, No.8, 别册化学工业 15~9