

含酚废水的 处理与利用

张芳西 金承基 周淑芬 陈凤冈 编著

HANFENFEISHUIDECHULIYULIYONG

化学工业出版社

含酚废水的处理与利用

张芳西 金承基
周淑芬 陈凤冈 编著

化 学 工 业 出 版 社

含酚废水的处理与利用

张芳西 金承基 编著
周淑芬 陈凤冈

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张16字数433千字印数1-46,000

1983年2月北京第1版1983年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3444定价1.95元

本书比较全面、系统地介绍了含酚废水处理与利用的治理技术,对各种处理方法的原理、设备、技术参数、使用条件,以及试验、设计、运行实践等都作了阐述。全书共分十一章,即概论、油与悬浮物的去除、萃取脱酚法、蒸汽脱酚法、活性炭吸附法、离子交换法、生物化学法、封闭循环法、化学氧化法及其它方法、污泥的处理与利用、含酚废水的处理流程及其选择。本书可供环境保护、给水排水、劳动卫生等有关专业及部门的工人、科技人员、管理人员以及高等院校有关专业师生参考。由于含酚废水处理几乎涉及给水、污水和工业废水的各种处理方法和技术,因此本书对其它工业部门从事废水处理的科技人员也有参考价值。

前 言

含酚废水是来源广泛而危害严重的工业废水，它不仅使 BOD 值增大，其毒性还会妨碍水生物的生活与繁殖，危害农业生产。饮用水源如果含有酚，还能威胁人体健康，即使酚的浓度只有 0.002 毫克/升，用氯消毒也会产生氯酚恶臭。

在美国、日本、苏联、德意志联邦共和国、捷克斯洛伐克等国，含酚废水曾经污染了许多水体。我国的许多江河湖海以及地下水也受到含酚废水的污染。含酚废水在我国水污染控制中列为重点解决的有害废水之一，也是当前我国实现四个现代化过程中急需解决的三废治理对象之一。

为了适应我国控制污染、治理含酚废水的日益增长的需要，我们编写了这本书，力求比较全面、系统地介绍含酚废水的治理技术，其中着重介绍了比较成熟的回收与处理的方法、技术，也介绍了一些尚处于实验研究与发展阶段的新技术。酚具有两重性，随废水外排会造成危害，予以回收则为宝贵物质；水也是重要的资源，应该重视酚的回收与废水的利用。为此，本书对上述有关内容作了较全面的阐述与介绍。污泥是废水处理的必然产物，为了防止二次污染，对于污泥的处理与利用也作了扼要介绍。

本书各章节的编写人如下：张芳西写第一、三、八、九、十一章以及第十章第五、六、七、八节；金承基写第二章；周淑芬写第四、七章以及第十章第一、二、三、四节；陈凤冈写第五、六章。

作者在编写本书过程中，受到了哈尔滨建筑工程学院水处理研究室王宝贞同志的赞助与指导，得到了有关单位的热情支持；中国科学院环境化学研究所汤鸿霄同志审阅了初稿。对此，作者谨致谢意。

由于作者水平有限，书中欠妥甚至错误之处在所难免，尚请广大读者批评指正。

作者

目 录

前言

第一章 概论	1
第一节 含酚废水的来源与特性	1
一、焦化厂	1
二、煤气厂	3
三、煤气发生站	4
四、石油炼厂	6
五、煤炼油厂、页岩油厂	9
六、化工厂、石油化工厂	10
七、绝缘材料厂、树脂厂	10
八、制药厂、木材防腐厂、农药厂	11
九、染料厂、玻璃纤维厂等	12
第二节 酚的分类、理化性质与用途	13
一、酚的分类	13
二、酚的物理化学性质	13
三、酚的用途	15
第三节 含酚废水的危害	16
一、对人体的毒害作用	16
二、对水体与水生物的危害	17
三、对农业的危害	19
第四节 水体的自净	20
一、水体对废水的稀释	20
二、氧的消耗与溶解	21
三、酚在水体中的自净速度	22
第五节 废水的排放标准与酚的允许浓度	23
第二章 油与悬浮物的去除	26
第一节 去除油与悬浮物的意义	26

第二节 处理方法的选择	27
第三节 自然沉淀	28
一、自然沉淀的原理	28
二、沉淀池	30
三、自然沉淀的应用	36
第四节 混凝沉淀	37
一、乳化油、悬浊液的特性	37
二、混凝机理	38
三、混凝沉淀的应用	40
第五节 自然浮上与气体浮上	41
一、自然浮上	41
二、加气浮上	44
三、溶气浮上	48
四、气浮与混凝沉淀的比较	50
第六节 过滤与吸附	51
一、过滤	51
二、吸附	52
三、过滤吸附的应用	54
第七节 电化学处理与电磁分离	56
一、电化学处理	56
二、磁性分离	61
第八节 离心分离	65
第三章 萃取脱酚法	68
第一节 萃取脱酚的基本原理	68
一、分配定律与分配系数	68
二、传质过程与传递速率	71
第二节 萃取剂的选择与应用	72
一、选择萃取剂的依据	73
二、萃取剂的研究与应用情况	73
第三节 萃取操作方式与物料平衡计算	77
一、间歇萃取	77
二、多段逆流间歇萃取	78
三、连续式逆流萃取	80

第四节 对流多级萃取器及其脱酚流程	81
第五节 填料塔、转盘塔萃取装置与脱酚流程	84
一、填料塔的构造与工作特点	84
二、对流式填料塔脱酚流程	85
三、转盘萃取塔及其脱酚流程	87
第六节 筛板塔、脉冲筛板塔萃取装置与脱酚流程	89
一、筛板塔萃取脱酚	89
二、脉冲筛板塔的构造与主要参数	91
三、苯-碱法脉冲萃取脱酚	93
四、用废气中 CO_2 分解酚钠盐	100
五、采用洗油脉冲萃取脱酚	106
六、用N-503脉冲萃取脱酚	107
七、用蓖麻油酸斜孔筛板脉冲塔萃取脱酚	108
第七节 离心萃取机脱酚工艺与脱酚流程	109
一、离心机萃取脱酚的原理	109
二、离心萃取脱酚工艺流程与生产操作	111
三、国内离心萃取脱酚试验概况	114
第八节 高压静电萃取槽脱酚	116
第九节 用醋酸丁酯、磷酸三甲酚萃取脱酚	118
一、醋酸丁酯萃取脱酚	118
二、磷酸三甲酚萃取脱酚	122
第四章 蒸汽脱酚法	125
第一节 汽脱法的基本原理	125
一、汽脱法的实质	125
二、汽脱分配系数	126
三、各基本参数间的关系	127
第二节 汽脱设备	129
一、填料脱酚塔的构造	129
二、填料脱酚塔的计算	129
三、浮阀塔的构造与计算	135
四、泡沫筛板塔简介	137
五、喷射器	137
第三节 塔式循环蒸汽脱酚	138

一、汽脱工艺与脱酚流程	138
二、操作指标与生产应用	139
三、影响汽脱效果若干因素的分析	141
第四节 喷射器蒸汽脱酚	144
一、喷射器蒸汽脱酚的原理	144
二、喷射器蒸汽脱酚的流程与效果	146
第五节 利用热气脱酚	149
第五章 活性炭吸附法	151
第一节 活性炭的基本性质	152
一、活性炭的制造与分类	152
二、活性炭的孔隙结构	153
三、活性炭的表面化学性质	155
第二节 废水的性质对活性炭吸附的影响	156
第三节 活性炭的选择	159
一、对吸附性能的一般检验	160
二、颗粒状活性炭的规格	165
三、等温吸附线的比较	165
四、穿透曲线的比较	168
第四节 炭床设计依据	168
一、穿透曲线	169
二、接触时间	171
三、炭床操作周期	171
四、活性炭用量	171
五、活性炭层的高度	173
第五节 活性炭吸附操作系统与设备	174
一、预处理	174
二、吸附系统	174
第六节 活性炭的再生	182
一、化学再生法	183
二、热再生法	184
三、电热再生法	187
四、高频脉冲放电再生法	188
五、电化学氧化法	189

六、生物再生法	189
第七节 用活性炭处理含酚废水的实例	189
一、活性炭吸附在含酚废水处理系统中的位置	190
二、活性炭吸附处理含酚废水实例	191
第六章 离子交换法	197
第一节 离子交换的基本原理	197
一、离子交换剂的基本化学性质	197
二、离子交换平衡	200
三、离子交换反应的动力学过程	201
四、离子交换速度	202
第二节 离子交换操作	203
一、离子交换剂的选择	203
二、操作条件对水处理效率的影响	203
三、离子交换操作方式	204
四、离子交换剂的再生	207
第三节 离子交换法含酚废水处理实例	209
一、用磺化煤处理水杨酸生产中的废水	209
二、石油工业中酸臭冷凝废水的处理	210
三、用吸附树脂处理含酚废水	212
第七章 生物化学法	213
第一节 废水生化处理的基本概念	213
一、废水处理中常见的微生物及其功能	213
二、基本生物化学反应	215
三、生化处理的适宜条件	217
第二节 活性污泥法的净化作用与处理系统	219
一、工作原理与基本流程	219
二、活性污泥增殖曲线与处理系统	220
第三节 活性污泥法处理固体燃料热加工废水	224
一、吸附再生法处理焦化厂含酚废水	224
二、完全混合法处理煤气厂、焦化厂含酚废水	229
三、活性污泥法处理煤气发生站含酚废水	235
四、值得注意的若干问题	236
第四节 活性污泥法处理石油炼厂废水	239

一、加工低含硫原油炼厂的废水处理	239
二、加工高含硫原油炼厂的废水处理	241
第五节 活性污泥法处理其它含酚废水	245
一、化学纤维厂废水处理	246
二、木材防腐厂含酚废水处理	247
第六节 活性污泥系统的设计	248
一、加速曝气池的设计计算	248
二、吸附再生法的设计	255
第七节 生物过滤法	260
一、生物过滤法工作原理与基本处理流程	260
二、普通生物滤池与高负荷生物滤池	263
三、塔式生物滤池	266
四、生物膜及其生物相	271
五、影响生物滤池净化效率的因素	274
六、生物滤池的设计	279
第八节 生物转盘	283
一、生物转盘的工作原理与特点	283
二、生物转盘的布置与处理流程	284
三、影响生物转盘处理效果的主要因素	291
四、生物转盘的设计计算	295
第九节 氧化塘、氧化渠	297
一、氧化塘内微生物的反应	297
二、氧化塘的类型及其特点	298
三、氧化塘在含酚废水处理中的应用	301
四、氧化渠	302
第十节 污水灌溉	304
一、污水灌溉的意义与实效	304
二、污水灌溉的水质控制	305
三、污水灌溉定额	306
四、污水灌区的规划设计	307
第十一节 生化处理技术的新进展	309
一、固相酶在酚、氨废水处理中的应用	309
二、高温菌的筛选与分离	310

三、纯菌种的筛选与应用	312
四、生物接触氧化法	314
五、流化床生物膜法	317
六、粉状炭活性污泥法	319
第八章 封闭循环法	322
第一节 烟煤煤气站含酚废水的封闭循环	322
一、废水循环系统与水量平衡规律	322
二、循环水水质状况及其对生产过程的影响	331
三、含酚废水封闭循环的条件与措施	334
第二节 无烟煤煤气站含酚废水的循环使用	336
一、一般状况	337
二、处理流程与净化效果	337
第三节 焦化厂酚水掺入循环供水系统	339
一、掺酚水的优越性与工艺流程	340
二、防止结垢的作用	341
三、防腐蚀作用与防止生物丛生	342
四、酚、氰的氧化与逸出	342
五、运行中的经验与问题	343
第四节 炼油厂废水掺入循环供水系统	344
一、工艺简介	345
二、冷却塔操作数据与净化效果	345
三、掺酚水后的防腐蚀性	347
四、生产运行效果	347
第五节 设有生化处理装置的废水循环系统	348
一、烟煤煤气站含酚废水循环系统	348
二、重油裂解煤气站的废水循环系统	352
三、焦化厂生化尾水的循环利用	354
四、炼油厂生化尾水的重复利用	360
第九章 化学氧化法及其它方法	361
第一节 氯、二氧化氯等化学氧化剂氧化	361
一、氯化处理	361
二、二氧化氯处理	363
三、过氧化氢处理	364

第二节 臭氧氧化法	367
一、臭氧除酚机理	367
二、臭氧发生装置及其系统	369
三、影响臭氧处理效果的几个因素	371
四、臭氧处理炼油废水	375
五、臭氧处理焦化厂、石油化工厂废水	377
第三节 电解法	379
一、电解法脱酚的原理	379
二、电解脱酚过程的主要参数	380
三、几种含酚废水的电解处理	383
第四节 化学沉淀法	385
一、酚醛缩聚法	385
二、石灰处理法	388
第五节 燃烧法与超声波法	391
一、燃烧法	391
二、超声波法	391
第六节 软锰矿氧化与光化学氧化	392
一、软锰矿氧化	392
二、光化学氧化	394
第七节 泡沫分离法与反渗透法	398
一、泡沫分离法	398
二、反渗透法	399
第八节 地下注入法与海洋排放法	404
第十章 污泥处理与利用	409
第一节 污泥的特征与分类	409
一、污泥性质的指标	409
二、污泥的特征	410
三、污泥的分类	412
第二节 污泥的浓缩	413
一、重力浓缩法	413
二、浮选浓缩法	415
三、冷冻浓缩法	416
四、加热处理法	417

第三节 化学调节、淘洗与湿式氧化	418
一、化学调节法	418
二、淘洗	419
三、湿式氧化	421
第四节 污泥的消化	422
一、污泥的厌氧消化过程	422
二、污泥消化的构筑物	423
三、污泥的加热、搅拌与控制	425
第五节 污泥的脱水	427
一、污泥干化场	427
二、真空过滤机	428
三、压滤机	430
四、离心脱水机	431
五、湿式造粒机	432
第六节 污泥的烘干与焚烧	433
一、加热干燥	433
二、污泥焚烧炉	436
第七节 泥渣的利用与最终处置	439
一、污泥的农业利用	439
二、废渣液的利用	441
三、沼气的利用	443
四、投海、掩埋及其它	443
第八节 污泥的处理流程	445
一、一般状况	445
二、某些污泥处理流程实例简介	446
第十一章 含酚废水的处理流程及其选择	452
第一节 原始资料的搜集与调查研究	452
一、有关气象、水文地质与工程地质的资料	452
二、关于生产工艺以及水质、水量的资料	452
三、关于废水处理方法方面的资料	453
第二节 选择流程的几点原则	453
一、少排或不排有害废水	453
二、使废水清浊分流、划分系统	453

三、回收有用物质	455
四、因地制宜、从实际出发	456
五、调节池及事故蓄水池的设置	457
六、防止二次污染	457
第三节 高浓度含酚废水的回收处理流程	457
一、回收处理的一般流程	457
二、生产实例	458
第四节 高浓度含酚废水的生化处理流程	464
一、某木材防腐厂含酚废水的处理	464
二、英国斯宾赛钢铁厂炼焦废水处理	466
三、日本尼崎焦炭公司加古川厂废氨水处理系统	467
四、焦化厂废水与生活污水混合生物处理	468
第五节 低浓度含酚废水的一般处理流程	470
一、湖南某炼油厂废水的处理	470
二、美国贝尼西安炼厂废水的处理	473
三、加拿大特拉法加炼厂废水的处理	473
第六节 纯物理化学法处理流程	475
一、制药厂废水的处理	475
二、化工厂废水的处理	476
三、英国艾文组焦化厂废氨水的物理化学法处理流程	476
四、美国卡冈公司炼焦废水处理流程	479
五、炼油厂废水的纯物理化学法处理流程	479
六、农药厂废水的处理	481
七、玻璃纤维厂废水的处理	483
附录	485
一、地面水的水质要求	485
二、工业废水的排放标准	485
三、农业用水的水质要求	488
四、水产用水的水质标准	489
五、罗茨鼓风机的规格	490
主要参考文献	491

第一章 概 论

第一节 含酚废水的来源与特性

含酚废水的来源十分广泛，产生这种废水的工业企业很多。随着钢铁、炼油、石油化工、塑料、合成纤维等工业飞跃发展，含酚废水的种类与数量日益增加。产生含酚废水的有：煤气与炼焦工业的煤气厂、焦化厂、煤炼油厂；冶金、机械、玻璃制造、陶瓷等工业的煤气发生站；石油工业的炼油厂、页岩干馏厂、石油化工厂；木材加工工业的木材防腐厂、木材干馏厂、木材纤维厂；林产化工；化学工业与有机合成工业生产合成酚的企业以及用苯酚或其它酚类化合物作原料的各种企业，如生产树脂、塑料、合成纤维、染料、医药、香料、农药、炸药、玻璃纤维、油漆、消毒剂、浮选剂、化学试剂的工厂和油脂化工厂；等等。

在各种工业中，含酚废水的形成、数量与特性，随生产工艺、原料性质、设备情况和操作条件等因素的不同而各有差异。下面分别加以叙述。

一、焦化厂

焦化厂是钢铁工业的重要组成部分；在炼焦与回收焦化产品过程中，有大量含酚废水产生。酚水主要来源于氨回收工段的氨水、苯工段与焦油工段的馏分分离水与洗涤水，其中剩余氨水占50%以上。酚水量按经验数据为 $0.10\sim 0.35\text{米}^3/\text{吨干煤}$ ，其相应的不均匀系数 $K=1.3\sim 1.7$ ，可按不同工艺条件选定。

焦化厂废水的成分复杂，随采用的煤的种类与加工方法而异。表1-1表示煤气废水量及其它副产物数量与所用煤种的关系。焦化厂化工车间不同工段所形成的废水特征列于表1-2中，焦化厂总废水的成分见表1-3。可见，这种废水含有多种有机化合物与无机化合

物，且耗氧量高。

曾对焦化厂混合氨水中酚类物质的组成作过测定，结果表明，挥发酚占绝大部分。当总酚含量为1710毫克/升时，挥发酚为1350毫克/升，约占总酚的80%左右（见表1-4）。

表 1-1 各种煤的煤气废水及其它副产物数量

煤 的 成 分			每 吨 焦 炭 的 副 产 物				
水分 (%)	灰份 (%)	挥发物 (%)	焦油 (公斤)	轻油 (公斤)	煤气废水 (米 ³)	氨 (公斤)	酚 (公斤)
12.25	6.67	22.57	35	14.8	0.52	4.4	0.85
11.86	7.09	24.16	39	14.8	0.40	3.0	0.67
12.36	6.45	24.68	44	14.7	0.65	4.8	1.03
12.32	7.37	28.41	49	15.7	0.66	7.2	2.27

表 1-2 焦化厂化工车间不同工段废水的成分

成 分	氨回收工段	制 苯 工 段	焦油蒸馏工段
碱度 (毫克当量/升)	1~95	1~100	6~35
悬浮物 (克/升)挥发的	0.05~1.3	1.7	0.25
不挥发的	0.01~9.0	1.8	0.02~0.16
固体物 (克/升)挥发的	1.0~1.5	0.05~0.9	0.9~1.6
不挥发的	1.0~9.0	0.02~3.2	0.06~1.0
耗氧量 (克/升)	0.8~4.5	0.1~3.3	0.8~4.4
BOD ₅ (克/升)	8.0~10.0	0.1~2.0	0.2~21
氨 (克/升)	0.2~2.3	0.04~0.8	0.8~0.9
挥发酚 (克/升)	0.2~2.5	0.05~0.7	0.7~8.0
不挥发酚 (克/升)	0.2~0.5		
硫化物 (克/升)	0.2~1.0	0.1~0.2	
氰化物 (克/升)	0.01~0.1	0.005~0.7	0.006~0.05
焦油 (克/升)	0.2~0.5	微量	0.3~1.4
吡啶碱 (克/升)	0.1~0.2		