

国外含酚废水处理 技术选编



国外科技参考资料 第59号

上海科学技术情报研究所

PDF

前 言

随着石油化学、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。由于酚的毒性已涉及水生物的生长和繁殖,污染了人们的饮用水源,因此,工业废水的脱酚处理已成为国内外迫切需要解决的课题。

为了配合有关单位开展含酚废水处理的工作,根据“洋为中用”的原则,我们搜集了有关国外含酚废水的分析方法,回收处理技术共九篇资料,编成“国外含酚废水处理技术选编”一辑,供有关的工人、技术人员参考。由于我们专业水平有限,加上时间仓促,定有不少缺点与错误,望读者批评指正。

上海科学技术情报研究所

一九七二年十月

目 录

1. 酚的处理.....	1
2. 脱酚处理研究趋势	22
3. 用木质纤维净化含酚废水	39
4. 从塑料厂回收苯酚	42
5. 从催化裂化装置中回收苯酚	43
6. 含酚废水处理装置 (Phenex).....	44
7. 酚废水处理装置	48
8. 酚分析仪	50
9. 酚、氰、铬自动分析装置	51

酚 的 处 理

一、酚化化合物的种类和性质

以《污水试验方法》和《JIS K 0102 工业废水试验方法》所规定的酚类的测定而言,酚类不仅指简单的苯酚,而且还包括邻位和间位被羟基、卤基、烷基、芳基、硝基、亚硝基、羧基、醛基、苯甲酰等取代的,以及对位被卤基、甲氧基、羧基、磺基等取代的酚化化合物的总称,并规定以酚类的含量来表示其浓度。

二、酚类的流出源和允许浓度

1. 流出源和对下水道的的影响

流入公用下水道的酚类,主要是从煤气、石油化工、钢铁、树脂制造、纺织加工、涂料及医药工业等工厂中排放出来的。

酚类流入阴沟超过一定限度时,就有恶臭发生,尤其是在氯化化合物存在的场合,因有氯酚 $[C_6H_4Cl(OH)]$ 产生,恶臭更为强烈。而且,这种含酚污水流入处理场,活性污泥的净化功能就会受到抑制,污水处理效率因而降低。

2. 下水道的允许浓度

酚类给处理场的活性污泥处理带来的影响,根据酚类的形态和活性污泥的状态等,有相当大的差异,据资料称,含酚量的限度,一般为 25~50 毫克/升。

按照日本《下水道法施行令》第九条的规定,对排放含酚量

在 100 毫克/升以上 (第 1 项) 或在 50 毫克/升以上的 (第 2 项) 污水的单位, 必须设置公害防治设施。

3. 对人体及其他有生物的影响

酚类视其形态而毒性有所不同。

人类的苯酚 (C_6H_5OH) 口服致死量为 1~2 克, 甲酚 [$C_6H_4(CH_3)(OH)$] 和硝基化合物的毒性更大。

大气中酚的浓度达 1 ppm 左右时, 就易被察觉, 而从劳动卫生的角度来说, 浓度超过 5 ppm 时才有防治的问题。

饮用水水质标准, 按照日本 1966 年颁布的《有关自来水水质的部颁法令》的规定, 为 0.005 毫克/升以下, 但 WHO (世界保健组织) 所规定的允许浓度却为 0.001 毫克/升以下。

水中含酚量即使只有 2~5 微克/升时, 如加氯消毒, 则生成的氯酚有恶臭, 就不适于饮用。

对于鱼类的苯酚允许浓度为 5 毫克/升或 10 毫克/升, 而就水产方面来说, 也有“异臭鱼”等问题存在, 所以要求把排放水的极限值定为 0.1~1.0 毫克/升。日本水产资源保护协会所制定的水产用水质标准是 0.01 毫克/升。

三、酚的去除方法

酚的去除方法很多, 通用的方法有四种, 即萃取法, 吸附法, 化学氧化法与微生物氧化法, 其中萃取法和吸附法适用于酚的回收。

萃取法是用适当的溶剂去萃取含酚废水, 然后利用蒸馏或加碱净化来回收酚类的方法, 其中又有“Phenosolvan”法、奥托 (Otto) 法、科氏 (Koppers) 式蒸气循环法、波氏 (Podbeilniak) 离心萃取法等。

吸附法是用活性炭使酚吸附在上面，再用苯来回收苯酚的方法。由于不易连续操作，以及在煤气液的场合。焦油类逐步粘附于活性炭表面，以致活性炭的复活有困难等理由，最近已停止采用。

利用离子交换树脂除酚类的方法，也曾进行过探讨，但树脂价格昂贵，其交换容量较活性炭的吸附量小、其他阴离子的影响众多等的问题存在。

另外，还有用混合烟煤吸附酚，然后用浮选法分离粉煤，脱水后进行燃烧的方法。

化学氧化法是利用氧化剂来氧化分解含酚废水的方法，所采用的氧化剂有臭氧(O_3)、氯(Cl_2)、二氧化氯(ClO_2)等。

微生物氧化法是利用在适当条件下驯化的细菌的酶作用来分解酶的方法，在欧美各国已采用得相当普遍。

四、萃 取 法

这是德国人创始的一种脱酚方法，溶剂和煤气液进行对流接触，把萃取分离的酚溶液混合物加以蒸馏或化学处理之后回收酚的方法。所选用最多的溶剂是苯，也有采用 I. G 公司的 T.C.P，与鲁奇公司共同试制的溶酚剂及其杂酚油、草黄油、芳香族盐基等。

萃取装置大多是采用网眼的塔板式蒸馏塔，近来，利用离心力的波氏法也有很好的效果。

作为溶剂务必考虑到以下几项条件：

- ① 酚易于溶解；
- ② 尽量不溶于煤气液；
- ③ 溶剂的蒸汽压要小(溶剂损失少)；

- ④ 溶剂易于回收；
- ⑤ 很少有生成乳状液的倾向；
- ⑥ 蒸馏或苛性碱处理和其他工序时，不至于化合或分解；
- ⑦ 价廉易得。

以下为代表性实例。

1. 溶酚剂法

这是一种利用溶酚剂溶液来萃取回收酚的方法。溶液的组成如下：

醋酸丁酯 80~85%，醋酸丙酯 5~7%，醋酸戊酯 5~7%，醋酸己酯痕量，沸点 110~130℃，比重 0.880，引火点 30℃，溶解度 0.9%，分配系数（水相-溶酚剂系）49*。

特点是分配系数极大，所以溶剂的使用量少，而对水的溶解度大等缺点，所萃取后的液体必须用水蒸汽加以处理。但是，由于稳定性很高，故宜长期使用。

操作的方法是，把煤气液用 10% 数量的溶剂作多段萃取，萃取液以常压和减压蒸馏来回收酚，溶剂进行再循环。以 550 米³/天的比例来处理煤气液，结果使 4000~5000ppm 的酚浓度下降到 25ppm。溶剂的损失量为 200~220 克/米³煤气液。

2. 奥托法

在网眼塔板式蒸馏塔中用苯进行对流萃取，由苛性钠来处理萃取液，以酚钠回收。图 1 为它的示意图。煤气液首先通过滤焦器，预除共存的焦油、杂物，之后在焦油洗涤塔用苯彻底除去焦油，蒸馏污浊的苯，回收苯。由焦油洗涤塔出来的煤气液，由脱酚塔上部进入，由下部加入苯。煤气液下降，而苯逆向上升，期间这二者获得充分接触，煤气液中的酚就移向苯。

* 苯分配系数为 1.5~1.8，T. C. P. (CH₃C₆H₄O)₃PO₄ 为 28。

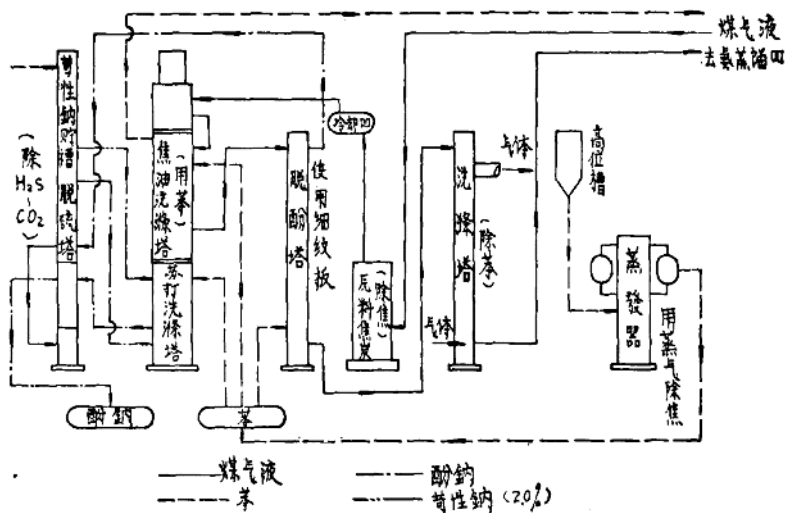
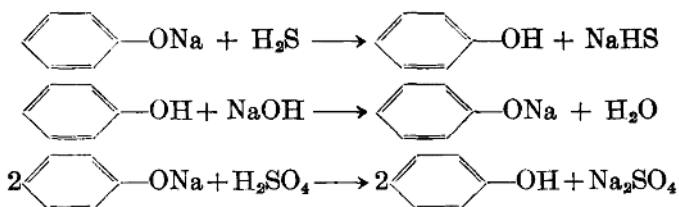


图 1 奥托式脱酚装置流程图

表 1 奥托法回收酚处理结果

项 目	数 值
煤气液处理量	7500~8000 米 ³ /日
煤气液中酚浓度	2000~3300 毫克/升
处理后的酚浓度	100~200 毫克/升
回收率	94~98 %
溶剂比(苯/煤气液)	0.7~1.2
煤气液温度	20~40 °C
溶剂温度	15~40 °C

此外，含酚的苯经过脱硫塔而进入苛性钠洗涤塔，与 20% NaOH 接触，成酚钠而分离之。已经分离苯在蒸发器中经水蒸汽蒸馏，再行循环使用。另外，酚钠通常利用硫酸而形成酚加以回收。



脱酚率约 90%，苯损失约 0.3 克/升煤气液。

3. Koppers 式蒸汽循环法

为了从煤气液中分离酚，Koppers 法是利用它的蒸汽压的一种方法。操作图如图 2 所示。

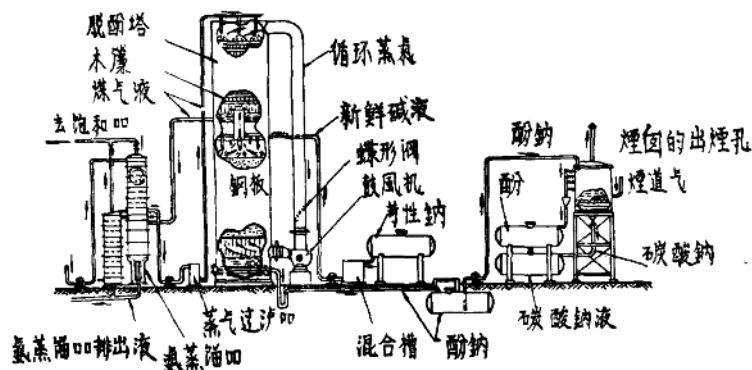
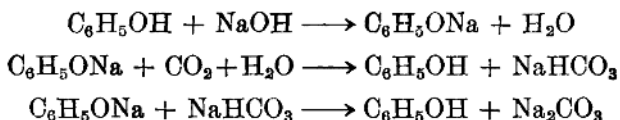


图 2

由氨蒸馏器上部排出的煤气液，从温度 $100\sim 104^{\circ}\text{C}$ 的脱酚塔顶部散布出来。此外，由脱酚塔底部的蒸汽加热器所产生的蒸汽上升到塔内，与煤气液相接触而气化分离酚。酚伴随蒸汽经压缩机而送入塔的下部。间歇的加入 10% 热苛性碱液变成酚盐。酚盐一旦送入容器之后，酚就从烟道煤气分离。脱酚后的煤气液就回到氨蒸馏器下部，采用添加石灰使固定的氨分解。当回收酚时发生以下反应。



这个方法的特点是:

- ① 不溶于有机溶剂。
- ② 由于用氨蒸馏器除去了煤气液中的 CO_2 、 H_2S 、 HCN 等酸性气体, 所以使苛性碱的损失减少, 也使焦油的污染减少。
- ③ 当以酚盐来分离酚时, 可不用硫酸而采取烟道气吹送的办法。

这种方法的缺点是投资、生产费用都略高些。一般说, 把 1500~3500 ppm 浓度的酚去除到 100~300 ppm, 去除率为 90~95%。

4. 波氏(Podbielniak)离心萃取法

虽然也是利用苯来进行逆流萃取的, 可是还借助于利用离心力的波氏萃取装置来扩大萃取效率。波氏萃取装置具有水平旋转的转动体, 其内部设有经过特殊设计的接触板, 依靠离心力来进行多级逆流萃取。

处理流程可参阅图 3, 首先用输送泵从第一级萃取器的左侧轴入口送入煤气液, 又从右侧轴入口大致按 1:1.2 的比例导入苯, 使在转动体内部进行逆流接触, 随后已脱酚的煤气液和含酚的苯, 分别从相反方向流向外部。然后含酚的苯被导入第二级萃取器, 又从另一方向导入苛性钠溶液, 使酚转化为酚盐而从苯中萃取出来。已脱酚的苯重新送入第一级萃取器, 以供循环使用。

图 3 所示波氏式脱酚装置的流程图, 表 2 所示是处理结果的例子。

该装置的液态废气处理能力约为每日 400 吨。

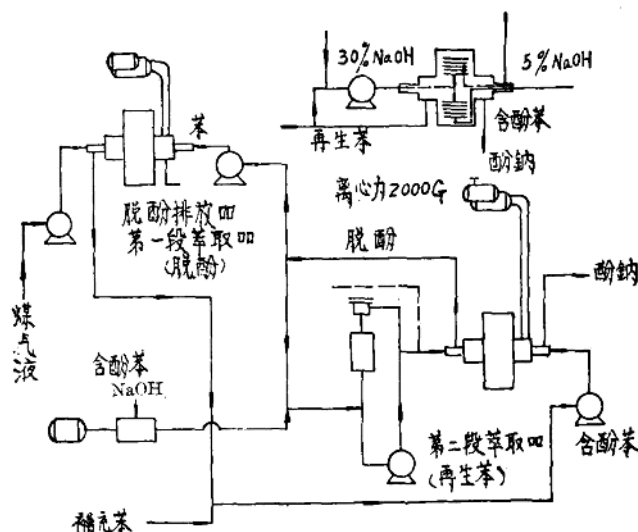


图 3

表 2 波氏萃取装置操作效果示例

煤气液处理量	11.0 吨/小时
苯使用量	13.7 吨/小时
再循环苯量(溶剂比 1:1.2)	4.0 吨/小时
强苛性碱量	140 吨/小时
煤气原液中的酚(比重 1.000, 20°C)	4400 ppm
处理过煤气液中的酚	58 ppm
回收率	98.7 %
含酚的苯中酚含量	3300 ppm
脱酚的苯中酚含量	219 ppm
回收率	93.4 %
酚盐溶液中的酚	22.5 %
酚盐溶液中的苛性碱	182 克/升
强苛性碱溶液浓度	278 克/升
原料苛性碱溶液浓度	678 克/升
マツク苯排出量	2.0~2.5 吨/天

第1级萃取器 直径48吋×宽度22吋 Chemizon 型
 第2级萃取器 直径48吋×宽度22吋 29.4 瓩、1,600
 转/分 多段离心分离机

五、化学氧化法

1. 臭氧氧化法

利用臭氧氧化的除酚法,美国炼焦厂和炼油厂已开始应用。

根据中间试验,脱酚塔高度为5.5米,直径为0.61米,于温度100°C和pH<11的条件下,连续地按每分钟1.9~11.4升的进给速度把废水用泵送到反应塔上部,另一方面从反应塔下方按逆流方式输送臭氧。试验结果如表3所示。

表3 含酚污水臭氧氧化法处理结果

废 水 来 源	含 酚 浓 度 毫克/升	臭 氧 毫克/升	臭氧/酚	酚残留浓度 毫克/升
炼焦厂(A)	1240	2500	2.0	1.2
炼焦厂(B)	800	1200	1.5	0.6
炼焦厂(C)	330	1700	5.2	1.0
炼焦厂(D)	140	950	6.8	0.1
炼焦厂(E)	127	550	4.3	0.2
炼焦厂(F)	102	900	8.8	0.0
炼焦厂(G)	51	1000	20.0	0.4
炼焦厂(H)	38	700	18.0	0.1
炼油厂(A)	605	750	1.3	0.3
炼油厂(B)	11600	11000	1.0	2.5

另外根据俄亥俄州河川水质污染防治委员会的实验, 含酚量为 28~332 毫克/升的氨蒸馏废液, 如经 600 毫克/升的臭氧处理, 含酚量可减少到 1 毫克/升以下, 而用 1,000 毫克/升的臭氧处理, 则减少到 5 微克/升。

该方法的特点是:

① 不需要调节 pH 值, 可以按照一般废水的条件进行反应。据称: 随着 pH 值增加, 氧化的进行更见顺利, 而 pH 值为 12 时最为适当。并且 pH 值越高, 臭氧的消费量也越小。

② 与氯素氧化和二氧化氯氧化法相比, 本法的运转费用为氯氧化法的 $1/2 \sim 1/3$, 为二氧化氯氧化法的 $1/6 \sim 1/8$ 。

臭氧对酚所起的氧化作用, 与氯素和二氧化氯的作用相同, 苯核开环而转化为草酸 $[(\text{CO}_2\text{H})_2]$ 、马来酸 $[(\text{CHCO}_2\text{H})_2]$ 、甲酸 (HCO_2H) 及其他羧酸, 一般条件下, 到了这个阶段氧化反应结束, 只有极少部份继续分解到二氧化碳和水 (H_2O) 为止, 这样酚类已消失, 而 BOD (生化耗氧量) 仍残存下来。

2. 氯氧化法

被氯完全氧化的酚, 全部分解成水和二氧化碳。处理含酚量为 100 毫克/升的废水时, 按理论量计算, 使用 500~600 毫克/升的氯就足够了, 但由于废水中还有其他消费氯的物质存在, 实际上, 消耗氯在 5,000 毫克/克左右。在加氯量少的场合, 会有氯酚恶臭生成, 所以必须加以注意。在工业上, 很少采用本法。

3. 二氧化氯氧化法

氯气与次氯酸钠 (NaClO_2) 作用制得的二氧化氯, 虽然能够分解酚, 但会产生副产品氯胺, 同时氧化剂本身也被消耗掉。优点是其反应时间比较短, 根据中间试验, 约为 15 分钟。pH、温度、废水中含氮 (NH_3) 量等对于反应影响不大。即使在氧

化剂少而没有进行完全氧化的场合，也不会因二氧化氯而生成氯酚。

六、微生物氧化法

这就是把煤干馏煤气液进行生物处理的方法。此法早在 50 年代已在欧美各国作了广泛的研究，早期的研究工作并未超出经验的范围。所以对废水的性质、细菌的繁殖条件还是不明确的。因此无法移用于工业生产。由于操作上的困难和投资生产费用的高昂而不得不停顿下来。

但是，直到现今，这项研究有了进展，已经达到了工业化的程度。在采用萃取法去除酚时，可以处理浓度较高的酚，但是要获得百分之百的效果是困难的，所以不能再下降到几十个 ppm 的浓度之下。需要进行彻底处理时，对此进一步作微生物氧化处理是可能的。

在采用微生物氧化法时，处理废水具有下列条件：

① 以 BOD 值来表示酚等浓度，但浓度很高是不适用于本法的。

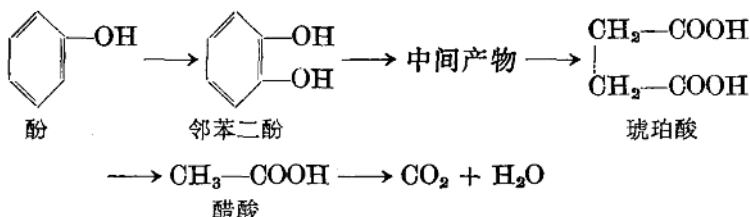
② 在处理的废水中，需有为细菌生长所必要的条件，例如含有适量的 N、P、K、Mg、Fe 等，不能含有超过允许量的铬、镍、铜、锌等金属离子。

③ 利于细菌生长的必要的适量的氧、适当水温和 pH 值。

在萃取法中，只不过旨在去除酚，所以，以废水污浊作为对象的 BOD，下降并不显著，但采用微生物氧化法时，利用细菌即可除去 BOD，与此同时尚可除去除酚以外的其他有毒物质，如硫(代)氰化物、氰化物、硫化物等。

在微生物氧化方法当中，如酚等有害化合物也可成为繁殖

菌族的营养源地,产生最终生成物 CO_2 、 H_2O 。同化作用的途径如下:



这个反应在好气性下进行,所以,细菌不仅破坏酚,而且还用来破坏类如邻苯二酚等酚的衍生物、和其他酸、乙醛、乙醇、酮等众多的有机物。这些细菌的属名如下:

无色菌,芽胞杆菌,紫菌(*Flaroboacterium*),假单胞菌,细球菌,弧菌,奴卡氏菌,分支杆菌。

1. 活性污泥法

关于酚的处理,如上文所述,有萃取、吸附、化学氧化等方法,但还未完全达到实用阶段。

最近有利用微生物进行氧化的活性污泥法。它受到普遍的注意,正在继续发展中。

(1) 活性污泥处理中,酚的处理限度

对酚已驯化的活性污泥,能够分解 100~500 毫克/升的较高浓度的酚。

利用这种活性污泥法的酚处理,根据使用的活性污泥的性质、各种处理条件,例如水温、pH、共存的阳离子和阴离子、对于污泥的有害物质的驯化程度、其他有害物质的共存等因素,其极限浓度值有所不同,因此,在活性污泥处理时,与其推求酚的允许浓度,还不如对于准备处理的含酚废水,继续进行活性污泥的驯化,更为重要。

(2) 活性污泥处理的各项条件

活性污泥处理废水，必须从活性污泥的培养开始。

用马粪、牛粪或屠宰场废水培养而成的活性污泥，对于酚的分解是有效的。以牛粪和屠宰场废水所培养而成的活性污泥来说，即使逐渐增加负荷，也不会发生“湿胀”现象(bulking)，相反地，由下水的活性污泥出发，则容易出现湿胀现象。可是，即使在使用下水的活性污泥的场合，如SVI(污泥容积指数)过大，则添加氯化铁(FeCl_3)、碳酸钙(CaCO_3)等，能够在不损害酚的分解能力的条件下，降低SVI。

利用活性污泥处理含酚废水，为了要使除酚的效果达到处理水含酚量为几毫克/升的程度，有如下必要条件：

① 有效的种子污泥的培养和驯化

用马粪、牛粪、牧场土壤等培养活性污泥，或者利用下水处理场的活性污泥，将准备处理的废水灌注活性污泥来进行驯化。一般地说，从低浓度开始逐渐提高浓度。

② 最佳处理条件的决定

i. pH 的影响

酚分解菌在pH 7~8的弱碱性条件下，其活性大，如在pH 6以下，则其分解能力受到相当的抑制。

ii. 水温的影响

酚的生物氧化处理的液温，以25~35°C左右最为恰当，如在15°C以下，除酚率明显降低。

iii. 营养平衡

在活性污泥处理过程中，废水中营养物平衡是重要的，氮(N)和磷(P)特别值得重视，据说其他微量存在的钾(K)、镁(Mg)、钙(Ca)、钠(Na)、铁(Fe)、锰(Mn)也是有效的。一般地说来，BOD:N:P的比例，以100:5:1左右为适当。

据报导，酚处理所必需的氮和磷的浓度，以 100:4:0.5 为酚:N:P 的最佳配合比例。

iv. 酚负荷

酚负荷以 0.1~0.4 公斤/MLSS 公斤/日为恰当。(MLSS 为活性污泥浓度。)

v. 曝气时间

在酚处理过程中的曝气时间，宁可比标准活性污泥法规定的时间延长一些，这样对于酚的数量和浓度的意外变动也是有效的措施。一般地说，曝气时间为 10~15 小时。就能够减少剩余污泥的生成量。

vi. 空气量

进行曝气时，曝气池混合液中溶解氧的浓度须维持在 3~4 毫克/升，而且要使整个混合液获得充分的搅拌混合。

一般地说来，吹入的空气容量约为流入废水的五倍。如在长时间曝气过程中，需要的空气量为流入废水的 10~15 倍，总之，最好能在保持活性污泥的良好状态，也就是取得良好处理成绩的范围以内增减吹送空气量。

(3) 利用活性污泥的含酚废水处理的实施例子

① 煤气厂

采用活性污泥法来处理煤气工业和石油工业中的含酚废水，很早以来就有欧美进行研究。但是，活性污泥都是独自制造的。

日本对煤气工业活性污泥处理经过一年半的时间的研究，终于取得了成功。1968 年 11 月以来，在广岛瓦斯海田工场进行实施。以下介绍所施实例。

首先制造活性污泥。活性污泥调制槽按下述比例调配的药品被溶于井水，保持 30~35°C，吹入空气。之后，以 20 公斤/米³