

# 我国高浓度含酚废水的治理技术近况

王莉莉 杨孙楷

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要:** 介绍我国高浓度含酚废水治理技术的近况, 重点介绍萃取法、吸附法、缩聚法和液膜法等处理技术及实际应用的效果。

酚是重要的化工原料, 也是有毒的化学物质。随着我国工业建设的迅速发展, 各种工业废水的排酚量日益增加, 严重地污染了环境, 危害人们的身体健康。产生含酚废水的主要工业污染源, 来自石油化工、塑料、合成树脂和纤维以及焦化等部门。一般废水排放量大, 浓度高, 含酚量高达数万毫克/升。其中酚醛树脂生产过程中产生的酚醛废水, 含有浓度高的酚、醛、醇、甲酸、树脂等有机物及酸、碱、多种金属盐等无机物, 因而是我国当前最复杂、最难处理的工业废水之一。一般要采用多级处理法才能达到综合利用, 并使废水水质全部达到国家排放标准。

下面分别介绍国内主要投入使用的高浓度含酚废水的4大处理方法, 以供比较参考利用。

## 1 萃取—生化法

在废水中加入不溶于水的萃取剂, 利用酚在萃取剂中溶解度比在水中大的特点, 使废水中的酚经过扩散作用转移到萃取剂中, 然后含酚的萃取剂与碱起化学反应生成酚钠, 使之与萃取剂分离, 因而萃取剂可循环使用。在液—液萃取中, 萃取剂的选择与萃取效果有直接关系, 它的用量多少不仅可影响混合物的组成, 还可影响混合物的分离效果。因此, 萃取剂的选择是很关键的。脱酚萃取剂的种类繁多, N-503是一种常用的高效脱酚萃取剂<sup>[1]</sup>, 它对酚的萃取分配系数大于苯等其它萃取剂, 萃取效果好。废水中含几千到几万毫克/升的酚, 经萃取后, 可降到几十毫克/升, 其单级

萃取率可达95%以上。但是, 萃取后的废水中含酚量尚不符合排放标准, 且在废水中含有微量萃取剂, 可能造成二次污染。因此, N-503萃取法对高浓度含酚废水, 仅作为一级回收处理。欲使废水达到排放标准, 尚需进行二级生化处理。已有工程实践证明, 化工厂采用N-503萃取法回收苯酚, 一次萃取效率达98.5%; 再经生化处理, 出水含酚降至0.5mg/L以下, 脱酚效率为99.97%。处理装置设计能力13140m<sup>3</sup>/a, 对年产12000t苯酚装置, 每年可回收苯酚240t, 硫酸钠700t, 杂酚90t, 年创产值110万元, 年利润40万元左右<sup>[2]</sup>。

另据文献报道<sup>[3~4]</sup>, 某研究所研制开发了一种含酚废水的“完全萃取”技术。它采用\*803液体树脂萃取剂和中分式萃取塔对苯酚生产废水进行萃取处理, 效果明显。不仅基本上消除了污染, 而且能回收化工产品。出水酚浓度可达到排放标准, 去除率可达99.99%以上。出水COD可降至500mg/L左右, 去除率达98%以上。苯酚的回收率可达86%以上。一套处理能力为40t/d的装置, 年盈利30余万元, 取得了较好的环境效益、社会效益和经济效益。

## 2 吸附法

根据酚有一定极性或表面活性的特点, 通过多孔固体吸附剂与比表面积起吸附作用, 吸附饱和后, 用有机溶液或碱液进行解吸再生, 分离出酚, 吸附剂可长期反复使用。

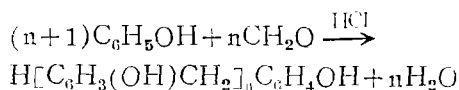
目前较广泛采用的固体吸附剂有活性炭、磺化煤树脂等对酚进行吸附。活性炭吸附容量

大,但再生困难;磺化煤吸附容量小,效果不如前者,处理后废水中含酚量远达不到排放标准,需进行二级处理。

树脂吸附法主要采用大孔径树脂作为吸附剂。大孔树脂是通过致孔剂特殊共聚合成的,具有多孔网状结构,有很大的吸附表面积和孔径,吸附容量大,再生活化容易,尤其对酚吸附效率高。有的化工厂已采用 H-103 型大孔树脂吸附回收对苯二酚废水中苯酚<sup>[2]</sup>。H-103 型大孔树脂是采用二次交联合成法制成的 H 系列吸附树脂,其比表面积达 1000m<sup>2</sup>/g,平均孔径 90 Å,利用其对苯酚分子会产生较大的范德华力,且有较强的吸附能力来处理含酚废水。建立一套日处理 10m<sup>3</sup>的废水处理装置,含酚量可由 10000mg/L 降至 0.5mg/L 以下,酚去除率为 99.99%,COD 去除率为 70% 左右,每天可回收苯酚 72kg。树脂经碱液脱附,用稀盐酸清洗后回用。还有用 DA-201 大孔树脂进行含酚废水的吸附处理。如酚醛树脂和环氧树脂生产中排放的含酚废水浓度为 8000~40000mg/L。经预处理后,含酚量可降到 0.5mg/L 以下,符合国家排放标准<sup>[2]</sup>。大孔径树脂吸附处理含酚废水的优点之一是对酚浓度的适用范围大,树脂可反复使用。既可回收有工业价值的苯酚产品,又无需增添其它二级处理设施即可达标,工艺简单,可使经济效益、环境效益和社会效益得到较好的统一。

### 3 缩聚法

反应原理是在一定的温度、压力条件下,废水中的苯酚和甲醛经催化剂的作用,进一步反应生成酚醛树脂:



式中缩聚度  $n$  一般为 4~8。

将反应产物经固液分离得到的二次废水中含酚量下降到一定浓度,再采用固定床、动态逆流活性炭吸附处理,从而使废水中含酚量达到排放标准。该方法具有占地面积小、流程简单、处理效果稳定等特点。回收树脂质量稳定,可直接用于塑料粉的生产,具有较好的经

济效益。已有一些化工厂采用缩聚法的环保设施处理酚醛废水,从而回收酚醛。经回收酚醛后二次废水再采用活性炭吸附,或加碱进行酸性反应,生成亚甲基脒。这样处理后的出水水质中主要污染物均可达到国家排放标准,挥发酚去除率大于 99.9%。有的树脂厂采用预处理—吸附—氧化三级处理法,对酚醛废水进行综合利用,效果显著<sup>[2]</sup>。

### 4 液膜法

液膜分离技术是使被分离的物质在分离过程中同时进行萃取和反萃取,通过液膜传递,从而达到分离和浓缩的目的。自 1968 年 N.N. Li 首创了液膜技术以来<sup>[6]</sup>,国内外对液膜分离技术进行了不少研究,液膜法除酚技术在我国的发展尤为迅速。1986 年,第一套处理量为 0.5 t/h 的液膜法除酚装置在我国南方塑料厂建成并投产<sup>[7]</sup>,含酚量为 1000mg/L 的酚醛树脂废水经处理后达到国家排放标准,且无二次污染。用液膜法处理高浓度含酚废水,国内外报道较少。在我国已有试验成功的报道,即在实验室条件下,探索了用液膜法处理高浓度含酚废水的乳液配方和工艺条件等。当废水含酚量 < 50000 mg/L 时,经逆液处理 4 次,可使废水中含酚量达标,并回收苯酚<sup>[8]</sup>。实验结果表明,液膜法处理高浓度含酚废水在技术上是可行的,并具有高效率 and 低成本的特点,今后必将得到推广应用。

综上所述,高浓度含酚废水的治理要根据水质情况,从实际出发,选择技术先进,工艺简单,管理方便,回收和净化相结合的方法,化害为利,变废为宝,才能获得环境效益和经济效益的统一。

### 参考文献

- 1 杜崇钦等. 环境工程, 1992, 10(1): 56~58.
- 2 国家环保局编. 化学工业废水处理. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- 3 吴虹. 化工环保, 1991, 11(1): 7~15.
- 4 王志仁. 化工环保, 1987, 7(4): 201~211.
- 5 茹至刚. 废水处理工程技术. 北京: 中国环境科学出版社.
- 6 N.N. Li, U. S. P., 1968, 3: 410~794.
- 7 缪仕颖. 化工环保, 1987, 7(6): 344~349.
- 8 邓兆辉等. 化工环保, 1989, 9(4): 194~199.