

治理技术

酚醛树脂生产废水处理工艺

贺启环,方华

(南京理工大学 化工学院 环境科学与工程系,江苏 南京 210094)

[摘要] 对于 COD 高达 246000 mg/L、挥发酚达 11000 mg/L 的酚醛树脂生产废水的处理试验研究表明,采用树脂提取—二次缩合—催化氧化—SBR 生化工艺是可行的。100 下通过 9 h 的延时缩合,可回收树脂 25 kg/m³,COD 和挥发酚去除率分别为 75%和 66%;95~100 下投药二次缩合 4 h,COD 和挥发酚去除率分别达 81%和 99%;常温常压下投加二氧化氯 1.2 kg/m³,催化氧化 4 h,COD 和挥发酚去除率分别为 41%和 78%;脱氯混凝后,废水按 14 稀释(降低 Cl⁻浓度),控制 COD 在 600 mg/L 以下,经 PAC—SBR 生化工艺处理可达标排放。工程实践证明,废水处理效果达到预期目标,其经济技术指标具有先进性。

[关键词] 酚醛树脂;废水处理;缩合;二氧化氯;催化氧化;粉末活性炭;序批式生物反应器

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2003)03-0216-05

江苏某酚醛树脂厂年产 2123 酚醛树脂约 5000 t,生产过程中排放一定量的工艺废水。该废水中含大量的苯酚、甲醛和甲醇,并且氯离子浓度很高,COD 高达数十万 mg/L,属难处理的有机化工废水。我们根据该厂实际情况,采取树脂提取回用并强化废水的前处理等措施,有效地去除了废水中的有机物,特别是酚和醛的大幅度去除提高了废水的可生化性,使其再经生化处理后达到排放标准。

工程实践证明,该方法投资少、运行费用低、操作简便、处理效率高,具有很大的实用意义。

1 试验部分

1.1 废水水质及水量

废水取自该厂酚醛树脂生产过程中产生的废水,其水质及水量见表 1。

表 1 废水水质及水量

废水	水量/ (m ³ ·d ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	(挥发酚)/ (mg·L ⁻¹)	(Cl ⁻)/ (mg·L ⁻¹)	pH
树脂生产废水	10	246000	11000	9000	1.72
冲泵废水	6	3400	136		5.90

注: 为质量浓度的法定符号,下同。

2123 酚醛树脂为热塑性树脂,配料中苯酚过量,在酸性介质中缩合,缩合时间 0.5 h 左右。从物料平衡看,废水中尚有过量苯酚、未反应的甲醛、原料中夹带的甲醇(甲醛中甲醇的质量分数为 1%~2%,不参加反应全部进入废水)及中间产物,如羟基甲基苯酚、羟基二苯甲烷等;生产过程中还使用盐酸作酸化催化剂,因此废水呈酸性,并含有大量的 Cl⁻。另外,厂内冲泵废水的 COD 也高达 3400 mg/L,也必须处理后才可排放。

1.2 工艺流程

由水质分析可知,该废水中含有大量的苯酚、甲醛和反应中间产物,应予以回收利用;甲醇也是主要的污染物。由于苯酚和甲醛是微生物的主要抑制物,因此应首先通过物化手段将其除去,以提高废水

[收稿日期] 2002-05-18; [修订日期] 2002-06-05

[作者简介] 贺启环(1943—),男,上海市人,南京理工大学环境科学与工程系教授,主要从事废水处理新技术、新工艺和二氧化氯系列产品的开发。

的可生化性,最后再采用生化处理使其达标排放。 废水处理工艺流程如图 1 所示。

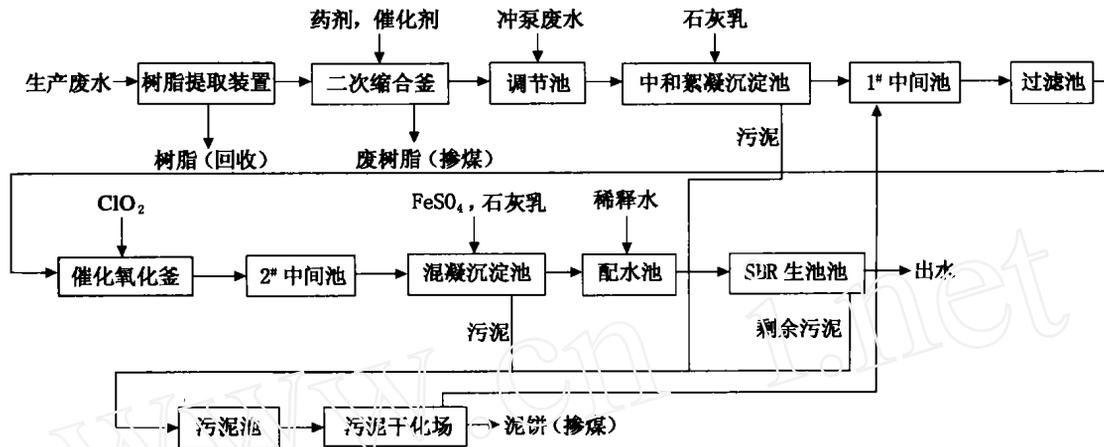


图 1 废水处理工艺流程

2 试验结果

2.1 树脂提取

将原废水打入一次缩合釜进行延时缩合(一次缩合)。经试验,100 下反应 9 h 的效果较好,结果见表 2。1 m³ 废水可回收树脂约 25 kg,价值 140 元。

2.2 二次缩合

缩合法是处理酚醛树脂生产废水最常用的方法,可有效去除废水中的苯酚、甲醛^[1]。经提取树脂后的废水仍含有大量苯酚和甲醛,通过试验,我们选择投加药剂 A、药剂 B 及自制催化剂 C 进行缩合处理,并设计正交试验以确定最佳工艺条件。试验结果见表 3(试验条件:废水量 1 L,温度 95 ~ 100)。

表 2 树脂提取试验结果

进水 COD/ (mg L ⁻¹)	出水 COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %	(进水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	(出水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	挥发酚去除率, %	进水 pH	出水 pH
246000	61400	75.0	11000	3700	66.4	1.72	1.65

表 3 正交试验结果

序号	药剂 A 投加量/ mL	药剂 B 投加量/ g	催化剂 C 投加量/ mL	反应时间/ h	处理前 COD/ (mg L ⁻¹)	处理后 COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %
1	2.5	5.0	2.5	3.0	61400	25100	59.1
2	2.5	7.5	5.0	3.5	61400	17800	71.0
3	2.5	10.0	7.5	4.0	61400	14700	76.1
4	5.0	5.0	5.0	4.0	61400	23800	61.2
5	5.0	7.5	7.5	3.0	61400	20400	66.8
6	5.0	10.0	2.5	3.5	61400	12600	79.5
7	7.5	5.0	7.5	3.5	61400	26400	57.0
8	7.5	7.5	2.5	4.0	61400	17800	71.0
9	7.5	10.0	5.0	3.0	61400	12100	80.2
K ₁	68.7	59.1	69.9	68.7			
K ₂	69.2	69.6	70.8	69.2			
K ₃	69.4	78.6	66.6	69.4			
R	0.7	19.5	4.2	0.7			

由以上试验结合费用确定的最佳工艺条件为:1 L 废水中投加 5 mL 药剂 A、10 g 药剂 B、5 mL 催化剂 C,反应时间 4 h。在此条件下废水的处理结果见表 4。

2.3 中和絮凝沉淀

二次缩合后的废水为酸性,将其与冲泵废水按 106 混合,混合废水 COD 约为 7000~8000 mg/L,加入石灰乳调 pH 至 7~8,会产生一定量絮状悬浮物,静沉 2 h,取上清液测定,结果见表 5。

2.4 ClO₂ 催化氧化

经二次缩合和中和絮凝沉淀处理后的废水,虽然污染物浓度有了大幅度的下降,废水中主要成分变为甲醇,但甲醛含量和 COD 仍不能满足生物处

理的要求。若采用常规方法处理,效果较差,为此采用我们开发的 ClO₂ 催化氧化技术^[2]进一步去除其中的甲醛、醛酚并削减 COD。该技术在常温常压下进行,反应条件温和,易操作,设备投资少,运行费用低^[3]。综合考察处理效果与费用,经条件试验确定 ClO₂ 投加量为 1.2 kg/t、水力停留时间为 4 h。在此条件下废水的处理效果最佳,试验结果见表 6。

2.5 絮凝沉淀

经 ClO₂ 催化氧化处理后的废水为酸性,并含有少量 ClO₂,会对后续生化处理造成危害,必须予以脱除。经试验确定 FeSO₄ 投加量为 100 mg/L,石灰乳调 pH 至 8~9,曝气 20 min,静沉 2 h,测定上清液,结果见表 7。

表 4 二次缩合最佳条件试验结果

进水 COD/ (mg L ⁻¹)	出水 COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %	(进水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	(出水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	挥发酚 去除率, %	(进水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	(出水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	进水 pH	出水 pH
61400	11400	81.4	3700	38	99.0	9000	11000	1.65	1.32

表 5 中和絮凝沉淀试验结果

进水 COD/ (mg L ⁻¹)	出水 COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %	(进水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	(出水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	挥发酚 去除率, %	(进水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	(出水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ 去除率, %	进水 pH	出水 pH
7770	6110	21.3	75	54	28.0	11000	9680	12.0	2~3	7~8

表 6 ClO₂ 催化氧化试验结果

进水 COD/ (mg L ⁻¹)	出水 COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %	(进水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	(出水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	挥发酚 去除率, %	(进水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	(出水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	进水 pH	出水 pH
6110	3560	41.7	54	12	77.8	9680	11200	1~2	8~9

表 7 投药絮凝试验结果

进水 COD/ (mg L ⁻¹)	出水 COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %	(进水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	(出水挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	挥发酚 去除率, %	(进水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	(出水 Cl ⁻)/ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ 去除率, %	进水 pH	出水 pH
3560	2650	25.6	12	10	16.6	12300	11200	8.9	1~2	8~9

2.6 SBR 生化处理

经前段物化处理后的废水的主要成分为甲醇、甲酸等可生化性较好的有机物,但由于 Cl⁻ 浓度较高,必须经稀释后方可进行生化处理。前段废水与清河水按 14 比例在配水池混合后,进入粉末活性炭 (PAC) 序批式生物反应器 (SBR)。以适量上海金山

石化厂新鲜活性污泥作为接种污泥,投加粉末活性炭作为微生物载体。活性污泥在驯化期间废水量按阶段递增,按比例投加营养物质。30 d 后,池内污泥基本成熟。SBR 生化系统正常运行周期为:进水 2 h,缺氧水解 8~9 h,好氧曝气 8~10 h,静沉 2 h,排水 2~4 h;主要工艺参数为:污泥质量浓度 4~5

g/L, 粉末活性炭投加量 1~2 g/L, 气水比 12:1, 水解好氧综合 COD 容积负荷 0.35 kg/(m³·d)。稳定运行阶段废水生化处理结果见表 8。

表 8 废水生化处理结果

日期	COD/ (mg L ⁻¹)		COD 去除率, %	(挥发酚)/ (mg L ⁻¹)		挥发酚 去除率, %
	进水	出水		进水	出水	
03-15	556	92	83.5	10.2	0.42	95.9
03-17	580	96	83.4	11.3	0.48	95.7
03-19	572	92	83.9	10.6	0.44	95.8
03-21	558	90	83.9	10.0	0.39	96.1

3 工程实例

3.1 主要构筑物与设备

废水处理装置可间歇分段运行, 其主要构筑物与设备见表 9。ClO₂ 发生器为我们自己开发的, 其转化效率高达 80%, 使 ClO₂ 费用大为降低。

表 9 主要构筑物与设备

构筑物与设备	规格尺寸	数量/单位
调节池	100 m ³	1/座
1# 中间池	31 m ³	1/座
2# 中间池	38 m ³	1/座
污泥池	14 m ³	1/座
配水池	95 m ³	1/座
SBR 池	160 m ³	1/座
干化场	30 m ³ /格	3/格
沉淀池	φ1700 mm × 3300 mm	2/座
ClO ₂ 发生器	1500 g/h	2/台
ClO ₂ 反应罐	φ1500 mm × 2000 mm	2/个
二次缩合釜	5 m ³	2/个

3.2 处理效果

采用试验最佳工艺参数设计的废水处理装置的运行效果见表 10。

表 10 废水处理装置运行效果

水样	COD/ (mg L ⁻¹)	COD 去除率, %	(挥发酚)/ (mg L ⁻¹)	挥发酚去除率, %	pH
一次缩合进水	242000		11000		1.72
二次缩合进水	61060	74.8	3750	65.9	1.71
二次缩合出水	10200	83.3	36	99.0	1.26
调节池水样	7270		78		1.78
1# 中间池水样	6020	17.2	55	29.5	7.92
2# 中间池水样	3610	40.0	12	78.2	1.66
脱氯混凝出水	2680	25.8	10	16.7	8.43
配水池 (14 稀释) 水样	546		2.86		7.68
SBR 池出水	92	93.7	0.32	97.9	7.30
GB8978—1996《污水综合排放标准》一级排放标准	100		0.5		6~9

3.3 主要经济技术指标

本工程从二次缩合至生化出水设计总投资约 32 万元; 设计能力 16~20 t/d; 药剂费 48 元/t, 电费 4.80 元/t, 人工费 5 元/t, 直接运行成本 57.80 元/t; COD 去除费用 1.5 元/kg; COD 削减量 629 kg/d。

4 结论

对于 COD 高达 246000 mg/L、挥发酚达 11000 mg/L 的酚醛树脂生产废水的处理试验研究表明,

采用树脂提取—二次缩合—催化氧化—SBR 生化工艺是可行的。100 下通过 9 h 的延时缩合,可回收树脂 25 kg/m³, COD 和挥发酚去除率分别为 75 % 和 66 %; 95 ~ 100 下投药二次缩合 4 h, COD 和挥发酚去除率分别达 81 % 和 99 %; 常温常压下投加二氧化氯 1.2 kg/m³, 催化氧化 4 h, COD 和挥发酚去除率分别为 41.7 % 和 77.8 %; 脱氯混凝后, 废水按 1/4 稀释(降低 Cl⁻ 浓度), 控制 COD 在 600 mg/L 以下, 经 PAC—SBR 生化工艺处理后可达标排放。SBR 运行水解时间为 8 h、好氧生物处理时间为 8 h, 粉末活性炭投加量为 1 ~ 2 g/L, COD 容积负荷为 0.35 kg/(m³·d)。SBR 工艺参数设计比较保守, 主要是考虑到冬季需在低负荷下运行。工程实践证明, 废水处理效果达到预期目标。直接运行成本为 57.80 元/t (未包括回收树脂的收益); COD 去除费用为 1.5 元/kg; COD 削减量为 629 kg/d。

对于此种废水, 实施清洁生产, 从源头削减污染物的产生量, 是废水治理达标的前提; 缩合处理能大幅度地削减 COD 和挥发酚的含量, 是酚醛树脂生产废水处理的先进高效手段; 难降解有机废水通过 ClO₂ 催化氧化处理后, 可有效地去除污染物, 破坏微生物抑制物, 提高废水的可生化性, 为后续生化处理提供有利条件。

参考文献

- 1 乌锡康. 有机化工废水治理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 96
- 2 贺启环. 二氧化氯催化氧化处理酸性大红染料废水研究 [J]. 染料工业, 2002, 39(2): 47 ~ 48
- 3 贺启环, 方华. 二氧化氯催化氧化处理难降解废水技术研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(9): 63 ~ 65

Treatment Process for Phenolic Resin Production Wastewater

He Qihuan, Fang Hua

(Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Jiangsu Nanjing 210094, China)

Abstract: A study on treatment of phenolic resin production wastewater with COD 246000 mg/L and volatile phenol mass concentration 11000 mg/L was carried out. It proves that the process combining resin recovering, recondensation, catalytic oxidation and biological treatment in sequence bioreactor (SBR) is practicable. By 9 h-condensation in 100 °C, the recovery of phenol resin is 25 kg/m³ and the removal rates of COD and volatile phenol are 75 % and 66 % respectively. By 4 h-recondensation with aids in 95 ~ 100 °C, the removal rates of COD and volatile phenol are 81 % and 99 % respectively. By 4 h-catalytic oxidation with ClO₂ 1.2 kg/m³ in normal pressure and temperature, the removal rates of COD and volatile phenol are 41 % and 78 % respectively. After diluted by 1/4 time for decreasing Cl⁻ concentration and controlling COD under 600 mg/L, and then treated in SBR, the final effluent can meet the national discharge standard. The operation of an industrial plant shows that the treatment efficiency of the process is satisfactory with advanced economic and technical indexes.

Key words: phenolic resin; condensation; chlorine dioxide; catalytic oxidation; powder activated carbon; sequence bioreactor; wastewater treatment