

# 高浓度含酚废水资源化利用

吴点,王存文\*,王为国,吕仁亮,覃远航

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:**采用两次酚醛缩合-尿醛缩合的方法处理含酚废水,实验室小试考察了酚醛一次缩合的甲醛用量、二次缩合的反应温度、时间、甲醛用量及催化剂含量对除酚效果的影响;尿素投料批数、反应时间、反应温度和尿素/甲醛摩尔比对除酚效果的影响。一次缩合后酚含量可降至8 000 mg/L以下,酚回收率为88.6%。二次缩合后废水酚含量可降至50 mg/L以下,两次缩合后酚总回收率达99.0%,缩合回收的酚醛树脂可作为生产原料回用。用与甲醛等摩尔比的尿素处理两次缩合后的废水,甲醛含量可降至300 mg/L以下,可直接生化处理。中试验证试验表明其结果优于小试,说明小试实验数据可靠。中试试验初步经济衡算表明,每吨废水回收约50 kg酚醛树脂,扣除生产原料和水电等成本费用可获毛利260元左右,具有良好的经济效益。

**关键词:**含酚废水;酚醛缩合;尿醛缩合;回收;经济评价

**中图分类号:**TQ09

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.03.002

## 0 引言

酚类化合物是废水中常见的一类高毒性和难于降解的有机物,主要包括苯酚、甲酚、间苯二酚及其它酚类化合物。酚类化合物是原型质毒物,对一切生物个体都有毒害作用。酚可通过皮肤、黏膜的接触和经口服等途径侵入人体内部。它与细胞原浆中蛋白质接触时形成不溶性蛋白质,使细胞失活;稀酚液可使其变性,浓酚液甚至能使蛋白质凝固。酚还能继续向生物体深部渗透,引起生物体深部组织损伤、坏死,直至全身中毒<sup>[1]</sup>。因此,含酚废水需经过治理达到国家要求的排放标准后,才能排入水体或用于灌溉。

处理含酚废水的技术有很多<sup>[2-4]</sup>,在加热及酸、碱催化下,酚醛废水中的酚类化合物与甲醛可缩合生成酚醛树脂沉淀而除去<sup>[5-6]</sup>。在工业生产上,甲醛/苯酚摩尔比小于1时制得线型酚醛树脂。这种树脂具有脆性,易粉碎,回用率高。当甲醛/苯酚摩尔比大于1时则得到交联网状,不溶不熔的体型酚醛树脂。这种树脂虽然可以通过化学裂解回收苯酚,但需在440~500℃进行加氢分解,液化率为30%,利用率较低<sup>[7]</sup>。对于高浓度的含酚废水来说,要使其酚质量浓度降低至一定浓度以下,就要投入过量的甲醛,这样势必导致废水中甲醛质量浓度偏高,而甲醛具有强烈的致癌和

促癌作用,对生物有较强的危害。有文献资料表明,尿素与甲醛在酸性条件下可缩合反应生成甲基脲沉淀<sup>[8-9]</sup>,从而降低废水中甲醛质量浓度,尤其是对于高浓度的含甲醛废水,该方法效果比较明显。本研究采用两次酚醛缩合-尿醛缩合的方法,先回收大部分酚类,再进一步降低酚、醛质量浓度,使废水中酚、醛的质量浓度均降至可生化处理的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

WFZ-26a紫外可见分光光度计(天津拓普仪器有限公司);电子天平(Mettler Toledo仪器有限公司)。盐酸(质量分数36%)、尿素、甲醛(质量分数37%)、浓硫酸、乙酸铵、冰乙酸、乙酰丙酮、氯化铵、乙醇、氨水、4-氨基安替比林、铁氰化钾,均为分析纯。

### 1.2 小试实验方法

实验每次所用废水量均为200 mL。

**1.2.1 一次缩合** 向装有冷凝管、搅拌器、温度计的三口烧瓶中加入废水、甲醛和盐酸,加热搅拌6 h。反应完毕静置20 min后,取上层清液分析酚质量浓度。

**1.2.2 二次缩合** 取一次缩合后的上清液继续补投盐酸、甲醛,加热回流反应。分别考察甲醛

收稿日期:2012-02-15

作者简介:吴点(1988-),女,湖北鄂州人,硕士研究生。研究方向:含酚废水治理。

指导老师:王存文,男,教授,博士,博士研究生导师。研究方向:环境与能源。\*通信联系人

用量、反应温度、催化剂用量及反应时间对除酚效果的影响。反应完毕静置 20 min 后,取上层清液分析酚、醛质量浓度。

**1.2.3 尿醛缩合** 将二次缩合后的上清液和尿素加入烧瓶中,加热并搅拌。考察投料次数、反应温度、时间和尿醛摩尔比对除醛效果的影响。反应完毕静置 20 min 后,取上层清液分析醛质量浓度。

### 1.3 中试试验方法

**1.3.1 一次缩合** 将 10 t 含酚废水用泵输入反应釜,加入 80 kg 盐酸和 500 kg 甲醛。升温至 95 ℃,搅拌 1 h 后停止搅拌,保温 5 h。反应完毕后,用储罐回收釜底油状物。取样检测上清液中酚、醛质量浓度。

**1.3.2 二次缩合** 将一次缩合后的上清液用泵输入反应釜,加入盐酸和甲醛。升温至 95 ℃,搅拌 1 h 后静置保温,每隔 12 h 放出釜底油状产物并取样检测酚、醛质量浓度(根据反应体系中酚和醛的质量浓度,确定是否补投甲醛、盐酸以及是否要延长反应时间),总共保温时间约 36 h。

**1.3.3 尿醛缩合** 将二次缩合后的上清液用泵输入反应釜,按比例投入尿素。升温至 80 ℃,搅拌 6 h。反应结束后将反应液放入沉降槽,静置 20 min 后取上层清液分析酚、醛质量浓度。再用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调至中性以便生化处理。

### 1.4 分析方法

苯酚的测定采用 4-氨基安替比林分光光度法<sup>[10]</sup>,甲醛的测定采用乙酰丙酮分光光度法<sup>[11-12]</sup>。

### 1.5 酚回收率的计算

酚回收率  $\eta =$

$$\frac{\text{进水酚质量浓度} - \text{出水酚质量浓度}}{\text{原水酚质量浓度}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 废水来源及一次缩合处理

实验所用废水取自某化工厂酚醛树脂生产废水,其水质如表 1 所示。

表 1 高质量浓度含酚废水水质

Table 1 Characteristics of high concentration phenol-containing wastewater

废水外观	苯酚/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	甲醛/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值
淡黄,有 少量油状物	70 000	300	1.5 ~ 2.0

废水酚质量浓度很高,一次缩合的目的在于降低酚浓度并回收部分酚类,因此要控制甲醛/苯酚

摩尔比小于 1。一次缩合甲醛用量对酚回收效果的影响如图 1 所示。经比较,每 200 mL 废水中加入 10 mL 甲醛可满足上述要求。一次缩合预处理后,酚含量可降至 8 000 mg/L 左右,酚回收率为 88.6%。

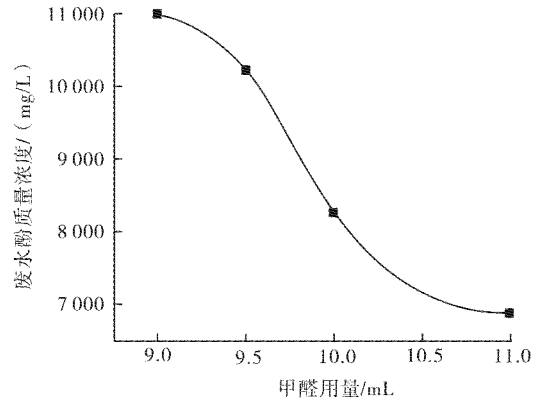


图 1 甲醛用量对酚回收效果的影响

Fig. 1 Effect of formaldehyde consumption on recovery of phenol

### 2.2 酚醛二次缩合实验

二次缩合是将一次缩合后的废水深度聚合,进一步降低酚质量浓度。二次缩合与一次缩合相比,两者废水酚质量浓度有较大差异,所投试剂的剂量、反应条件、反应程度也不同,从而生产的酚醛树脂品质也不一样。因此,二次缩合的主要目的在于降低废水的酚质量浓度。以下就不同影响因素进行讨论。

**2.2.1 温度对除酚效果的影响** 固定盐酸用量 0.5 mL,甲醛用量 50 mL,在不同温度下加热 1 h。反应温度与酚质量浓度的关系见图 2。由图 2 可知,随着反应温度的升高,废水中酚质量浓度不断降低。但反应温度不宜过高,超过 100 ℃ 后会因为水的沸腾导致反应液中甲醛损失严重,影响实验结果。因此,酚醛反应的适宜温度为 95 ~ 100 ℃。

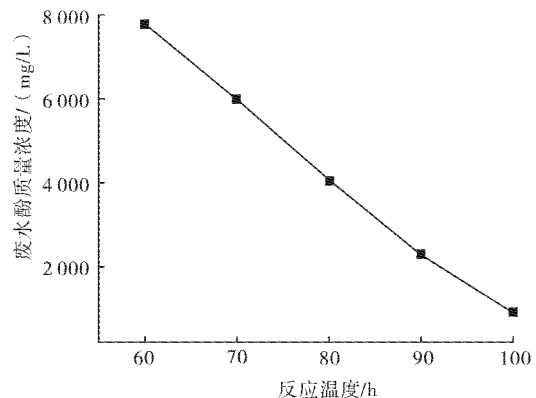


图 2 反应温度对除酚效果的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on removal of phenol

**2.2.2 盐酸用量对除酚效果的影响** 固定甲醛用量 50 mL,反应温度 100 ℃,逐步增加盐酸浓度,反应温度与酚质量浓度的关系见图 3。由图可

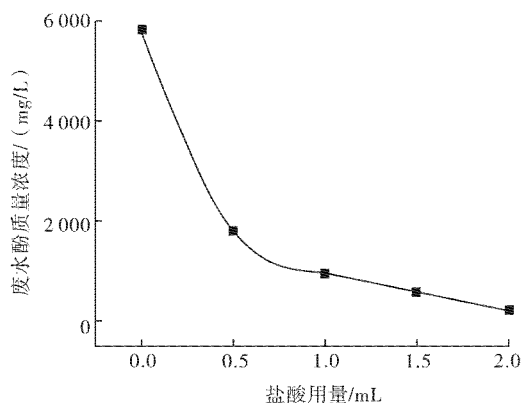
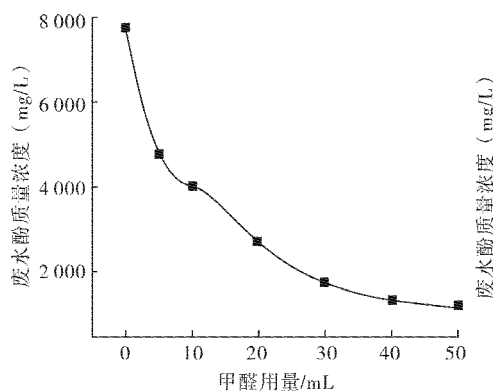
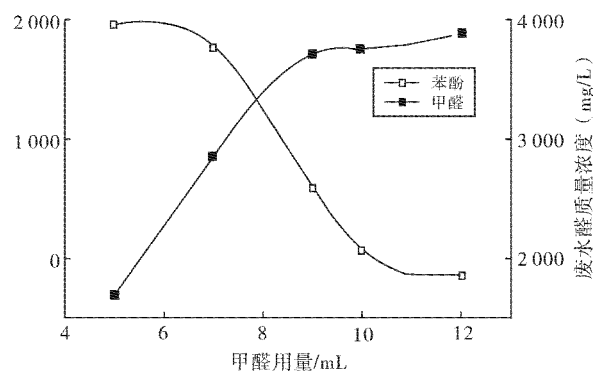


图3 盐酸用量对除酚效果的影响

Fig.3 Effect of hydrochloric acid consumption on removal of phenol



a.高甲醛用量对除酚效果的影响



b.低甲醛用量对除本分效果的影响

图4 甲醛用量对除酚效果的影响

Fig.4 Effect of formaldehyde consumption on removal of phenol

2.2.4 时间对除酚效果的影响 固定甲醛用量 10 mL, 盐酸用量 1.5 mL, 反应温度 100 ℃, 考察时间对除酚效果的影响, 反应时间与酚质量浓度的关系见图 5。由图 5 可知, 随着反应时间的延长, 废水中酚质量浓度逐渐下降。延长反应时间至 36 h, 酚质量浓度可降至 50 mg/L 左右, 醛质量浓度降至 800 mg/L 左右, 为适宜的反应条件。

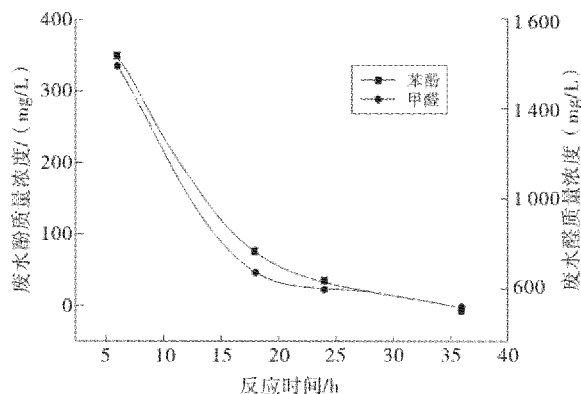


图5 反应时间对除酚效果的影响

Fig.5 Effect of reaction time on removal of phenol

根据上述结果, 废水中加入体积分数分别为 0.75% 的盐酸和 5% 的甲醛, 100 ℃ 加热反应 36 h

见, 废水中酚质量浓度随盐酸用量的增加呈下降趋势。盐酸用量增至 2 mL 时, 酚质量浓度下降不大, 因此盐酸用量为 1.5 mL 较适宜。

2.2.3 甲醛用量对除酚效果的影响 固定盐酸用量 0.5 mL, 反应温度 100 ℃, 反应时间 1 h。甲醛用量与酚含量的关系见图 4。实验表明, 随着甲醛用量的增加, 废水中酚含量不断降低。考虑到甲醛用量较多会影响后期处理, 因此实验后期考察在相同条件下, 降低甲醛用量对除酚效果的影响。从图 4 中可知, 当甲醛用量为 10 mL 时, 酚含量可降至 500 mg/L 以下, 醛质量浓度也未过高而影响后续处理。

后, 可使酚质量浓度降至 50 mg/L 左右, 醛质量浓度降至 800 mg/L 左右。二次缩合酚回收率为 10.7%, 两次缩合酚的总回收率为 99.0%。

## 2.3 尿素甲醛缩合反应

酚醛缩合反应可使酚质量浓度降低至一定浓度以下, 但甲醛质量浓度仍较高。采用与尿素缩合的方法可降低甲醛质量浓度。本实验考察了尿素的投料批数、反应时间、反应温度和尿素/甲醛摩尔比对除醛效果的影响。

2.3.1 尿素投料批数对除醛效果的影响 固定尿素/甲醛摩尔比 = 1.5:1, 反应时间 6 h, 尿素的投料次数对甲醛质量浓度的影响结果见表 2。实验结果表明, 分两批投料与一批投料相比, 除醛效果不大, 因此在后续实验中采用一批投料。

表2 尿素投料次数对除醛效果的影响

Table 2 Effect of urea feeding times on removal of formaldehyde

废水醛含量/ (mg/L)	尿醛 摩尔比	反应 时间/h	甲醛质量浓度/(mg/L)	
			一批投料	两批投料
9 200	1.5:1	6	320	289

**2.3.2 反应温度对除醛效果的影响** 固定尿素/甲醛摩尔比 = 1.5:1, 反应时间 6 h, 考察反应温度对甲醛质量浓度的影响. 由图 6 知, 反应温度从 50 ℃ 升至 80 ℃, 醛质量浓度呈现出下降的趋势, 温度升到 90 ℃, 醛质量浓度有所上升. 这表明反应温度不宜过低或过高, 80 ℃ 较为适宜<sup>[13]</sup>.

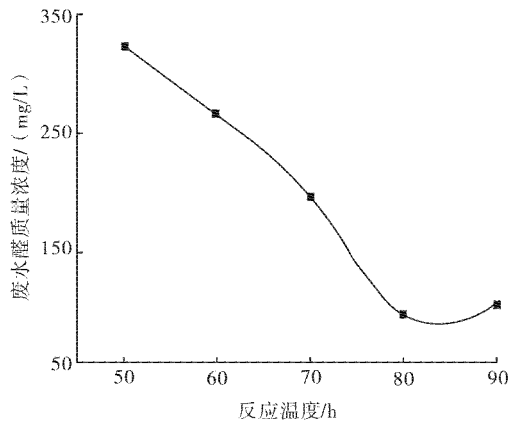


图 6 反应温度对除醛的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on removal of formaldehyde

**2.3.3 反应时间对除醛效果的影响** 固定尿素/甲醛摩尔比 = 1.5:1, 反应温度 80 ℃, 考察反应时间对甲醛质量浓度的影响. 从图 7 中可知, 甲醛质量浓度随着反应时间的延长, 呈现出下降的趋势. 反应 6 h 后醛质量浓度可以达到生化处理的要求, 因此反应 6 h 较合适.

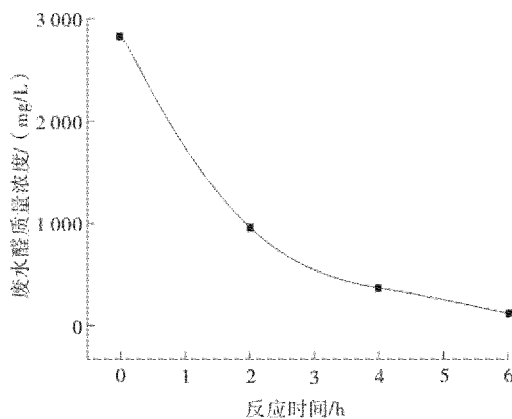


图 7 反应时间对除醛的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on removal of formaldehyde

**2.3.4 尿素/甲醛摩尔比对除醛效果的影响** 固定反应温度 80 ℃, 反应时间 6 h, 不同尿素/甲醛摩尔比对甲醛质量浓度的影响结果见图 8. 从图中可知, 随着尿素/甲醛摩尔比的增大, 甲醛质量浓度呈现出下降的趋势. 但过多的尿素会给生化处理增加难度. 因此尿素与甲醛等摩尔比投入较好.

上述实验结果表明, 向废水中一次性加入与甲醛等摩尔比的尿素, 80 ℃ 反应 6 h, 可使甲醛质

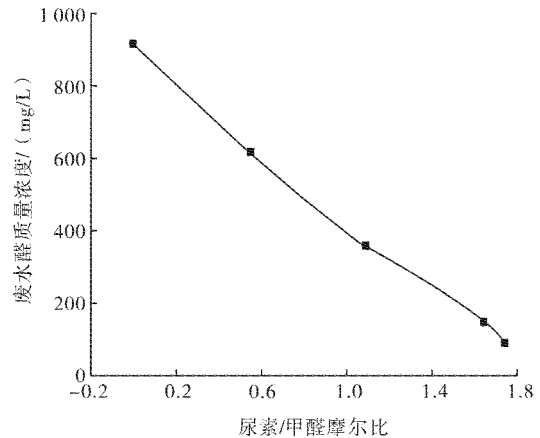


图 8 尿醛摩尔比对除醛的影响

Fig. 8 Effect of urea formaldehyde molar ratio on removal of formaldehyde

量浓度降至 300 mg/L 以下, 使甲醛质量浓度达到生化处理的要求.

## 2.4 中试试验与小试结果对比

中试试验一次缩合后酚质量浓度可降至 6 000 mg/L 以下, 酚回收率为 91.4%. 二次缩合后酚质量浓度可降至 350 mg/L 以下, 酚回收率为 8.10% 左右. 两次缩合后酚的总回收率达 99.0%. 尿醛缩合后醛质量浓度可降至 300 mg/L 以下. 数据表明中试结果优于实验室小试, 表明小试实验数据是可靠的, 见表 3.

表 3 中试与小试结果对比

Table 3 Comparison between pilot test and laboratory experiment

	一次缩合 酚回收率	二次缩合 酚回收率	尿醛缩合 后醛含量
小试	88.6%	10.7%	300 mg/L 以下
中试	91.4%	8.10%	300 mg/L 以下

## 3 经济评价

### 3.1 成本费用估算

a. 原材料和燃动力价格根据当年市场价格以及实际工艺过程消耗指标计算.

b. 设备使用工厂现有闲置的两个 12 t 搪瓷反应釜.

### 3.2 方案设计

根据小试和中试结果以及工厂的实际情况, 以处理 1 t 含酚废水为计算指标, 提出以下两种操作方案:

a. 单釜工艺. 一次缩合、二次缩合及尿醛缩合过程均在同一釜内完成. 此法所需设备少, 能耗低, 但因三个工艺步骤在同一釜内进行, 上批反应残留的料液会影响下批的产品品质, 见表 4.



表4 单釜工艺经济衡算

Table 4 Economic accounting of single reaction vessel

原料	耗量(或产量)/t	单价/(元/吨)	价值/元
盐酸	0.017 2	1 000	-17.20
甲醛	0.052 7	1 500	-79.05
尿素	0.006 00	2 000	-12.00
树脂	0.050 0	9 500	+475.00
电	15.4 kW·h	0.600 元/(千瓦·时)	-9.24
蒸气	0.500	150	-75.00
石灰	0.006 27	600	-3.76
合计			+278.75

b. 双釜工艺. 一次缩合过程, 二次缩合与尿醛缩合过程分别在两釜内进行. 这种方法的优点是能较好的控制产品质量, 缺点是物料输送和反应釜重复升温增加能耗, 见表5.

表5 双釜工艺

Table 5 Economic accounting of double reaction vessel

原料	耗量(或产量)/t	单价/(元/吨)	价值/元
盐酸	0.017 2	1 000	-17.20
甲醛	0.052 7	1 500	-79.05
尿素	0.006 00	2 000	-12.00
树脂	0.050 0	10 000	+500.00
电	16.5 kW·h	0.600 元/(千瓦·时)	-9.90
蒸汽	1.00	150	-120.00
石灰	0.006 27	600	-3.76
合计			+258.09

注:1. “-”表示支出, “+”表示收入;2. 人工、税费等未计入本表.

### 3.3 评价结论

由上述 A、B 两种方案初步经济衡算表可知, 无论采取哪种方案, 两次缩合及尿醛缩合处理含酚废水都有良好收益. 在具体操作上, 采用双釜处理比单釜能耗大, 树脂品质较好. 采用单釜处理能耗低, 树脂品质稍低.

## 4 结 语

本研究通过分别对酚醛缩合和尿醛缩合的影响因素进行考察, 得出各自反应的最佳工艺条件为: a. 废水中加入体积分数为 0.75% 的盐酸和 5% 的甲醛, 100 ℃ 加热反应 36 h, 可使酚质量浓度降至 50 mg/L 以下, 醛质量浓度降至 800 mg/L 以下, 两次缩合后酚的总回收率为 99.0%. b. 向两次

缩合后的废水中一次加入与甲醛等摩尔比的尿素, 80 ℃ 反应 6 h, 可有效降低甲醛质量浓度, 使废水达到生化处理的要求. 数据表明中试结果优于实验室结果, 证明小试数据是可靠的. 经济计算表明, 酚醛缩合的方法有很高的酚回收率, 具有良好的经济效益.

### 参考文献:

- [1] 王韬, 李鑫钢, 杜启云. 含酚废水治理技术研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(2): 231-235.
- [2] Lin S H, Wang C S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(2): 205-216.
- [3] Radushev A V, Plotnikov A V, Tyryshkina V N. Regeneration methods of decontamination of phenol-containing waste waters[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2008, 42(5): 781-794.
- [4] Jiang H, Guo Q X. Comparison of liquid-liquid extraction system and extraction-evaporation system for high concentrations of phenolic wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, 133(2): 198-202.
- [5] 吴慧英, 周万龙, 黄晟, 等. 高浓度含酚含醛废水预处理工艺研究[J]. 给水排水, 2005, 31(12): 56-59.
- [6] 姚琳, 于萍, 罗运柏, 等. 酚醛废水预处理工艺优化的试验研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(12): 21-23.
- [7] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 493-495.
- [8] 赵瑞华, 商平. 尿素降低甲醛废水 COD 的实验研究[J]. 天津化工, 2006, 20(4): 59-60.
- [9] 冯守疆, 石元亮, 邱慧珍. 常压下尿素与醛的适宜反应条件研究[J]. 土壤通报, 2007, 38(1): 206-208.
- [10] 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ503-2009 水质. 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 环境保护部. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [11] 李玉武, 张卓. 乙酰丙酮分光光度法测定水性涂料中甲醛及测量不确定度评估[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 45-50.
- [12] 吴鸿伟. 分光光度法测一次性纸杯浸泡液中残留甲醛的含量[J]. 枣庄学院学报, 2010, 27(5): 72-76.
- [13] 禄树晖, 张艳全, 郭如振, 等. 尿素-甲醛的成环化反应[J]. 东北林业大学学报, 2008, 36(12): 69-70.

## Utilization of high concentration phenol-containing wastewater

WU Dian, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo, LV Ren-liang, QIN Yuan-hang

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The phenols in phenolic wastewater are treated by twice phenol-formaldehyde and urea-formaldehyde condensation process. We investigated the effect of factors such as formaldehyde consumption in the first phenol-formaldehyde condensation, temperature and time of reaction, consumption of formaldehyde and catalyst in the second condensation on phenol removal, and then studied the effect of factors such as urea feeding times, temperature and time of reaction and urea molar ratio in urea-formaldehyde condensation on formaldehyde removal in laboratory. The phenol content is less than 8 000 mg/L and the phenol recovery is 88.6% after the first condensation while it is less than 50 mg/L after the second condensation, the twice condensation phenol recovery reaches to 99%. Condensation of phenol-formaldehyde resin can be used as a raw material. Formaldehyde content of the wastewater after condensation treated with urea is less than 300 mg/L, so that the wastewater can be treated directly by biochemical method. Pilot-scale validation results are better than the small scale, indicating that small scale experimental data is reliable. Pilot-scale preliminary economic accounting shows that every ton of wastewater can be recycled about 50 kg phenolic resin, the gross profit may be around 260 Yuan deducting the cost of raw materials and utilities. The method of twice phenol-formaldehyde and urea-formaldehyde condensation has a good economic benefit.

**Key words:** phenol-containing wastewater; phenol-formaldehyde condensation; urea-formaldehyde condensation; recovery; economic evaluation

本文编辑:张 瑞



(上接第 4 页)

## Synthesis and characterization of 1,2-O-isopropylidene – $\alpha$ -D-glucose

GUAN Shi-long, WU Wei, DONG Gui-fang, HU Deng-hua, CHEN Xie

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The paper discussed the synthesis method of 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-glucose. By the two-step reactions about isopropylidene protection and isopropylidene-selective hydrolysis, a 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-glucose was synthesized. The results show that, when  $\text{ZnCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$  is selected as acid catalyst, and the mol ratio of  $\alpha$ -D-glucose,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  is 1:1:0.1, the highest yield of isopropylidene protective reaction can be attained. The results also show that, when the mass fraction of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is 1% and the reaction time of 24 h, the highest yield of hydrolysis reaction can be attained. The reaction product is proved to be the target product by IR and NMR.

**Key words:** isopropylidene protection; selective hydrolysis; NMR

本文编辑:张 瑞