

文章编号: 1005-0523(1999)02-0012-06

# 混凝氧化法处理喹禾灵含酚废水的研究

唐朝春<sup>1</sup>, 陈蓉<sup>2</sup>, 杨卫权<sup>3</sup>

(1. 华东交通大学 土木工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 襄樊铁路运输技工学校, 湖北 襄樊 441000; 3. 上海市南汇县自来水公司, 上海 201312)

**摘要:** 喹禾灵含酚废水是一种高浓度含酚有机废水, 色度为 10 000、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  高达 2 000~3 000 mg/L、对苯二酚高达 2 000 mg/L。采用三氯化铁作混凝剂, 次氯酸钠作氧化剂, 就混凝剂、氧化剂最佳投药量及 pH 值对处理效果的影响进行了混凝氧化的试验研究。试验结果表明: 混凝剂最佳投药量为 10 g/L, 最佳 pH=9~10; 氧化剂最佳投药量为 50 ml/L, 最佳 pH=2~3, 最终对色度、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、对苯二酚的去除率分别为 99%、98%、99%。

**关键词:** 含酚废水; 三氯化铁; 混凝; 次氯酸钠; 氧化

**中图分类号:** X 703

**文献标识码:** A

## 0 引言

喹禾灵是一种高效低毒高选择低残留用于旱田作物防治禾本科杂草的内吸型芽后除草剂, 在生产过程中会产生高浓度含酚有机废水, 其  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  高达 2 000~3 000 mg/L, 对苯二酚超过 2 000 mg/L, 色度为 10 000 倍, pH=9~10, 含盐量高达 6% 左右, 每生产 1 t 产品, 产生废水 50~60 m<sup>3</sup>。这种废水污染严重, 危害大, 生化降解困难<sup>[1]</sup>, 根据对废水成份的分析, 针对废水中对苯二酚毒性大, 含量高, 但易氧化的特点, 决定采用混凝氧化的处理方法进行研究。

## 1 试验装置及试验方法

### 1.1 仪器设备

- 1) 7530 紫外分光光度计, 上海分析仪器厂。
- 2) SC956 混凝搅拌机, 湖北省潜江市仪器厂。

### 1.2 试剂选择

#### 1.2.1 混凝剂的选择

由于对苯二酚还原性很强, 易被氧化, 能与三氯化铁反应生成暗绿色絮状晶体, 从而能在水中去除, 同时加入三氯化铁还能起絮凝作用, 去除水中的悬浮物质, 因此混凝剂采用三氯化铁。

#### 1.2.2 氧化剂的选择

据有关资料介绍,常用氧化剂对酚的相对氧化能力<sup>[2]</sup>:次氯酸 600,二氧化氯 82,高锰酸钾 54,重铬酸钾 47,因此,本试验氧化剂采用次氯酸钠<sup>19</sup>.

1.3 试验方法

1) 混凝处理

分别取 800 mL 水样于 1 000 mL 烧杯中,进行混凝试验,混合时间为 1~2 min,转速 300~400 r/min;反应时间 5 min,转速 60~100 r/min,反应结束后,倒入 100 ml 量筒,经 6 h 沉淀,一部分上清液测定其 COD<sub>cr</sub>、对苯二酚和色度,另一部分上清液加入次氯酸钠进行氧化处理,同时对沉淀污泥分别测定其湿重和干重(105℃烘干)<sup>19</sup>.

2) 氧化处理

取一定体积的混凝沉淀处理后的上清液于三角烧瓶中,加入一定体积的次氯酸钠,经过一段时间氧化反应后测定其 COD<sub>cr</sub>、对苯二酚和色度<sup>19</sup>.

1.4 试验药品

- 1) 三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>):分析纯
- 2) 次氯酸钠(NaClO):有效氯 5.2%(液剂)

1.5 水质分析方法

- 1) COD<sub>cr</sub>——快速法<sup>[3]</sup>
- 2) 对苯二酚——直接分光光度法<sup>[4]</sup>
- 3) 色度——稀释倍数法<sup>[5]</sup>

2 试验结果与分析

2.1 混凝特性研究

2.1.1 混凝剂最佳投加量的确定

根据原水水质,经初步试验确定混凝剂投加范围为 4~10 g/L,表 1 是分别在每一水样中投加量为 4、6、8、10 g 时的试验结果<sup>19</sup>从表 1 中可见,最佳投加量为 8 g<sup>19</sup>为准确确定投加量,在表 1 的基础上,进行了 6.5~9.0 g 的混凝试验,结果如表 2 所示,从表 2 可见,最佳混凝剂投加量为 8 g,此时,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚及色度的去除率分别为 81.7%、86.5%、94%<sup>19</sup>.

2.1.2 最佳 pH 值的确定

为确定水的 pH 值对混凝效果的影响,分别在 pH 为 7、8、9、10、11、12 进行了试验,结果如

表 1 最佳投加量的确定(1)

| 水样<br>编号 | 原水水质                    |                                          |                             |           | 上清液                       |            |                           |            |            |            |
|----------|-------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------|---------------------------|------------|---------------------------|------------|------------|------------|
|          | FeCl <sub>3</sub><br>/g | COD <sub>cr</sub><br>/mg·L <sup>-1</sup> | 对苯二酚<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 色度<br>(倍) | COD <sub>cr</sub>         |            | 对苯二酚                      |            | 色 度        |            |
|          |                         |                                          |                             |           | 含量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除度<br>(%) | 含量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) | 测定值<br>(倍) | 去除率<br>(%) |
| 1        | 4                       | 2 672                                    | 2 330                       | 10 000    | 1 877                     | 29.8       | 1 159                     | 50.3       | 5 000      | 50         |
| 2        | 6                       |                                          |                             |           | 1 632                     | 38.9       | 1 092                     | 53.1       | 3 000      | 70         |
| 3        | 8                       |                                          |                             |           | 490                       | 81.7       | 314                       | 86.5       | 600        | 94         |
| 4        | 10                      |                                          |                             |           | 2 040                     | 23.7       | 1 079                     | 53.7       | 4 000      | 60         |

表 2 最佳投加量的确定(2)

| 水样<br>编号 | FeCl <sub>3</sub><br>/g | 原水水质                                     |                                 |           | 上清液                       |            |                           |            |            |            |
|----------|-------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------------------|------------|---------------------------|------------|------------|------------|
|          |                         | COD <sub>cr</sub><br>/mg·L <sup>-1</sup> | 对苯<br>二酚<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 色度<br>(倍) | COD <sub>cr</sub>         |            | 对苯二酚                      |            | 色 度        |            |
|          |                         |                                          |                                 |           | 含量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) | 含量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) | 测定值<br>(倍) | 去除率<br>(%) |
|          |                         |                                          |                                 |           |                           |            |                           |            |            |            |
| 1        | 6.5                     | 2 672                                    | 2 330                           | 10 000    | 1 183                     | 55.7       | 447                       | 80.8       | 1 350      | 86.5       |
| 2        | 7.0                     |                                          |                                 |           | 1 020                     | 61.8       | 420                       | 82         | 1 000      | 90         |
| 3        | 7.5                     |                                          |                                 |           | 816                       | 69.4       | 332                       | 85.8       | 700        | 93         |
| 4        | 8.0                     |                                          |                                 |           | 490                       | 81.7       | 314                       | 86.5       | 600        | 94         |
| 5        | 8.5                     |                                          |                                 |           | 979                       | 63.4       | 372                       | 84.0       | 1 200      | 88         |
| 6        | 9.0                     |                                          |                                 |           | 1 326                     | 50.4       | 372                       | 84.0       | 1 500      | 85         |

表 3 所示,从表中可见,pH 值越高,混凝效果越好,但超过 10 以后,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚去除率提高不多,考虑到后续氧化阶段在酸性条件下进行,而原水 pH 为 9~10,故以 pH 值 9~10 作为混凝条件较为合适<sup>19</sup>。

表 3 pH 值对混凝效果的影响

| 水样<br>编号 | 原水水质                                     |                                 |           |    | 上清液                       |            |                           |            |            |            |
|----------|------------------------------------------|---------------------------------|-----------|----|---------------------------|------------|---------------------------|------------|------------|------------|
|          | COD <sub>cr</sub><br>/mg·L <sup>-1</sup> | 对苯<br>二酚<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 色度<br>(倍) | pH | COD <sub>cr</sub>         |            | 对苯二酚                      |            | 色 度        |            |
|          |                                          |                                 |           |    | 含量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) | 含量<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) | 测定值<br>(倍) | 去除率<br>(%) |
|          |                                          |                                 |           |    |                           |            |                           |            |            |            |
| 1        | 2 672                                    | 2 330                           | 10 000    | 7  | 1 387                     | 48.1       | 898                       | 61.5       | 1 650      | 83.5       |
| 2        |                                          |                                 |           | 8  | 1 020                     | 61.8       | 871                       | 62.6       | 1 000      | 90         |
| 3        |                                          |                                 |           | 9  | 551                       | 79.4       | 482                       | 79.3       | 800        | 92         |
| 4        |                                          |                                 |           | 10 | 408                       | 82.0       | 429                       | 81.6       | 600        | 94         |
| 5        |                                          |                                 |           | 11 | 347                       | 87.0       | 398                       | 82.9       | 300        | 97         |
| 6        |                                          |                                 |           | 12 | 347                       | 87.0       | 407                       | 82.5       | 300        | 97         |

说明:水样体积 800 mL,FeCl<sub>3</sub> 投加量为 8 g/800 mL<sup>19</sup>。

2.2 上清液氧化特性研究

2.2.1 pH 值条件的确定

因最佳混凝剂投加量下的上清液体积较少,pH 值条件的确定以原水为试样<sup>19</sup>。取原水 50 mL,加入 10 mL NaClO,分别调整 pH=2、3、4、5、6、7,10 min 后测 COD<sub>cr</sub>、对苯二酚<sup>19</sup>。

从表 4 中可见,随着 pH 值的降低,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚的去除率逐渐提高,所以在用氧化法

表 4 pH 值对氧化效果的影响

| 时间<br>/min | NaClO<br>/mL | pH | COD <sub>cr</sub>         |                            |            | 对苯二酚                      |                            |            |
|------------|--------------|----|---------------------------|----------------------------|------------|---------------------------|----------------------------|------------|
|            |              |    | 初值<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 反应后<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) | 初值<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 反应后<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 去除率<br>(%) |
|            |              |    |                           |                            |            |                           |                            |            |
|            |              |    |                           |                            |            |                           |                            |            |
| 10         | 10           | 2  | 2 014.5                   | 545.9                      | 72.9       | 2 330                     | 741.1                      | 68.0       |
|            |              | 3  |                           | 625.7                      | 70.0       |                           | 745.1                      | 68.0       |
|            |              | 4  |                           | 702.0                      | 65.2       |                           | 883.6                      | 62.1       |
|            |              | 5  |                           | 725.4                      | 64.0       |                           | 1 227.6                    | 47.3       |
|            |              | 6  |                           | 924.8                      | 54.1       |                           | 1 305.4                    | 44.0       |
|            |              | 7  |                           | 1 184.1                    | 41.2       |                           | 1 314.3                    | 43.6       |

处理时,pH 值越低越好,但控制 pH 过低必然会造成出水 pH 值偏低,排放时需中和,由此会带来出水含盐量上升、处理成本增加<sup>19</sup>。因此,pH 值不宜过低<sup>19</sup>。

2.2.2 反应时间的确定

取混凝沉淀处理后的上清液 50 ml,控制 pH=2,加入 2.0 ml NaClO,分别在 5、10、20、30、60 min 后测定 COD<sub>cr</sub>、对苯二酚,其结果如表 5 所示<sup>19</sup>。

表 5 反应时间对氧化效果的影响

| 时间<br>/min | NaClO<br>/mL | pH | COD <sub>cr</sub>   |                     |       | 对苯二酚                |                     |       |
|------------|--------------|----|---------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------|
|            |              |    | 初值                  | 反应后                 | 去除率   | 初值                  | 反应后                 | 去除率   |
|            |              |    | /mg·L <sup>-1</sup> | /mg·L <sup>-1</sup> | (%)   | /mg·L <sup>-1</sup> | /mg·L <sup>-1</sup> | (%)   |
| 5          | 2.0          | 2  | 490                 | 351.1               | 28.37 | 314                 | 262.6               | 16.37 |
| 10         |              |    |                     | 334.4               | 31.76 |                     | 228.0               | 27.39 |
| 20         |              |    |                     | 218.0               | 55.51 |                     | 184.7               | 41.19 |
| 30         |              |    |                     | 135.0               | 72.45 |                     | 131.7               | 58.06 |
| 60         |              |    |                     | 83.6                | 82.94 |                     | 92.9                | 70.41 |

由表 5 可知,随着反应时间的增大,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚的去除率逐渐增大,至 60 min 时,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚的去除率分别达到 82.94%、70.41%,所以,反应时间应 1h 较为合适<sup>19</sup>。

2.2.3 氧化剂最佳投加量的确定

在 5 个三角烧瓶中取混凝沉淀处理后的上清液 50 m:,分别加入 NaClO 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL,调整 pH=2,1h 后测定 COD<sub>cr</sub>、对苯二酚,其结果如表 6 所示<sup>19</sup>。

表 6 最佳投加量的确定

| 序号 | 时间<br>/h | NaClO<br>/mL | pH | COD <sub>cr</sub>   |                     |       | 对苯二酚                |                     |       |
|----|----------|--------------|----|---------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------|
|    |          |              |    | 初值                  | 反应后                 | 去除率   | 初值                  | 反应后                 | 去除率   |
|    |          |              |    | /mg·L <sup>-1</sup> | /mg·L <sup>-1</sup> | (%)   | /mg·L <sup>-1</sup> | /mg·L <sup>-1</sup> | (%)   |
| 1  | 1        | 0.5          | 2  | 490                 | 368.8               | 24.73 | 314                 | 199.0               | 36.62 |
| 2  |          | 1.0          |    |                     | 250.8               | 48.82 |                     | 181.3               | 42.26 |
| 3  |          | 1.5          |    |                     | 117.1               | 76.11 |                     | 101.7               | 67.61 |
| 4  |          | 2.0          |    |                     | 83.6                | 83.06 |                     | 92.9                | 70.41 |
| 5  |          | 2.5          |    |                     | 50.2                | 89.76 |                     | 63.9                | 79.65 |

由表 6 可知,随着氧化剂投加量的增大,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚的去除率逐渐增大,至 2.5 ml 时,COD<sub>cr</sub>、对苯二酚的去除率分别达到 89.76%、79.65%,因此,氧化剂最佳投加量采用 2.5ml 比较合适<sup>19</sup>。

24 小时后对表 6 水样 4、5 的 COD<sub>cr</sub>、对苯二酚进行了测定,COD<sub>cr</sub>低于其测定下限(<50 mg/L),对苯二酚为 0.002 mg/L<sup>19</sup>。因此,如将原水在 pH=9~10 时,投加 8 g FeCl<sub>3</sub>,混凝沉淀后,在上清液中投加 2.5 ml NaClO(pH=2,氧化 1 h),COD<sub>cr</sub>由 2 672 mg/L 降至 50.2 mg/L,总去除率 98.12%;对苯二酚由 2 330 mg/L 降至 63.9 mg/L,总去除率为 97.26%;色度由 10 000 倍降至无色(<50 倍),总去除率为 99%以上<sup>19</sup>。

2.3 混凝剂投加量对沉淀污泥量的影响

表 7 是不同 FeCl<sub>3</sub> 投加量时产生的污泥量<sup>19</sup>。由表 7 可知,在 FeCl<sub>3</sub> 投加量为 6.5~9.0 g 时,随着 FeCl<sub>3</sub> 投加量的增大,产生的污泥量逐渐增加,在 FeCl<sub>3</sub> 为 8 g 时达到最大,干重为 10.

72g, 而 FeCl<sub>3</sub> 投加量继续增加, 所产生的污泥量反而减少<sup>19</sup>.

表 7 FeCl<sub>3</sub> 投加量对沉淀污泥量的影响

| 水样编号 | 原水体积 | 投药量 | 污泥湿重 | 污泥干重  |
|------|------|-----|------|-------|
|      | /ml  | /g  | /g   | /g    |
| 1    | 800  | 6.5 | 78.0 | 10.08 |
| 2    | 800  | 7.0 | 84.5 | 10.20 |
| 3    | 800  | 7.5 | 90.0 | 10.45 |
| 4    | 800  | 8.0 | 99.0 | 10.72 |
| 5    | 800  | 8.5 | 90.0 | 10.55 |
| 6    | 800  | 9.0 | 80.5 | 10.20 |

2.4 pH 值对沉淀污泥量的影响

在 FeCl<sub>3</sub> 投加量为 8g, pH 值分别为 7、8、9、10、11、12 时, 对产生的污泥量进行了测定<sup>19</sup>. 由表 8 可知, 随着 pH 值的升高, 混凝所产生的污泥量逐渐增多, 从 pH 值为 7 时 4.30 g(干重), 增大至 pH 为 12h 的 10.72 g(干重)<sup>19</sup>.

表 8 pH 值对沉淀污泥量的影响

| 水样编号 | 原水体积 | 投药量 | pH | 污泥湿重 | 污泥干重  |
|------|------|-----|----|------|-------|
|      | /ml  | /g  |    | /g   | /g    |
| 1    | 800  | 8   | 7  | 50.0 | 4.30  |
| 2    | 800  | 8   | 8  | 67.0 | 5.31  |
| 3    | 800  | 8   | 9  | 74.0 | 7.75  |
| 4    | 800  | 8   | 10 | 80.5 | 7.75  |
| 5    | 800  | 8   | 11 | 92.5 | 8.04  |
| 6    | 800  | 8   | 12 | 99.0 | 10.72 |

3 结 论

- 1) 混凝氧化法用于处理喹禾灵含酚废水是可行的<sup>19</sup>.
- 2) 原水在 pH=9~10, FeCl<sub>3</sub> 投加量为 10 g/L 时, 进行混凝处理, 沉淀后对其上清液在 pH=2, NaClO 投加量为 50 ml/L 时, 进行氧化处理 1 h, 最终 COD<sub>cr</sub> 总去除率为 98.12%, 对苯二酚总去除率为 97.26%, 色度完全去除<sup>19</sup>. 24 h 后, COD<sub>cr</sub><50 mg/L, 对苯二酚<0.3 mg/L, 均达到排放标准<sup>19</sup>.

[参 考 文 献]

[1] 张芳西等. 含酚废水的处理与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983

[2] 高肖智, 陈家华. 发生炉煤气含酚污水处理[J]. 冶金环保情报. 1997, (11): 54~55

[3] 雷世寰等译. 工业污水的化学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989, 66~74

[4] 郝春香等. 等吸光点双波长紫外分光光度法测定苯酚和对苯二酚[J]. 化学世界, 1993, (5): 216~219

[5] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第 3 版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989

# Study on Kuihelin Phenol Wastewater Treatment with Coagulation and Oxidation

TANG Chao-chun<sup>1</sup>, CHEN Rong<sup>2</sup>, YANG Wei-quan<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>. College of Civil Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; <sup>2</sup>. Xiangfan Railway Transportation Mechanical School, Xiangfan 441000, China; <sup>3</sup>. Nanhui Water Supply Company of Shanghai, Shanghai 201312, China)

**Abstract:** Kuihelin phenol wastewater is a high concentration organic wastewater, which colority is 10 000, COD<sub>cr</sub> is in the range from 2 000 to 3 000 mg/L, 1, 4-dihydroxybenzene is 2 000 mg/L. Using ferric chloride as coagulating agent and sodium hypochlorite as oxidant, experimental research on optimum coagulating agent and oxidant dosage and effect of pH are conducted. Experimental results indicate that optimum coagulating agent dosage is 10 mg/L and pH is in the range from 9 to 10. Optimum oxidant dosage is 50 mg/L and pH is in the range from 2 to 3. Efficiency of colority, COD<sub>cr</sub> and 1, 4-dihydroxybenzene are 99%, 98% and 99% respectively.

**Key words:** phenol wastewater; ferric chloride; coagulation; sodium hypochlorite; oxidation