

混凝对 ABS 树脂废水的同步破乳除磷研究

郑盛之^{1,2,3}, 庞维聪^{2,3,4}, 宋玉栋^{2,3}, 周岳溪^{2,3}, 李思敏⁴, 许吉现⁴

(1. 北京师范大学 水科学研究院, 北京 100875; 2. 中国环境科学研究院 水污染控制技术研究
中心, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室,
北京 100012; 4. 河北工程大学 能源与环境学院, 河北 邯郸 056038)

摘 要: ABS 树脂生产废水是典型的高浓度难降解工业废水, 胶乳和总磷含量高, 达标困难。采用混凝工艺对 ABS 树脂废水进行破乳除磷研究, 对混凝剂种类进行筛选和复配, 并对混凝剂投加量、复配质量比以及 pH 值和温度等工艺条件进行优化。结果表明, 混凝对 ABS 树脂废水的破乳和除磷过程紧密相联, 投加适当的混凝剂可实现胶乳与磷的同步去除。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeCl_3 为最适混凝剂, 两种药剂复配投加具有协同作用, 在较低投加量下就能取得较好的破乳除磷效果。优化后的混凝剂复配质量比为 1 : 1、pH 值为 8、温度为 25 ~ 45 ℃。

关键词: ABS 树脂废水; 混凝; 破乳; 除磷; 硫酸铝; 氯化铁

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0051-05

Simultaneous Demulsification and Phosphorus Removal of ABS Resin Wastewater by Coagulation

ZHENG Sheng-zhi^{1,2,3}, PANG Wei-cong^{2,3,4}, SONG Yu-dong^{2,3}, ZHOU Yue-xi^{2,3},
LI Si-min⁴, XU Ji-xian⁴

(1. College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: ABS resin wastewater contains high concentration of latex and phosphorus, and is difficult to reach the newly issued discharge standards. To improve the removal efficiency of pollutants, coagulants were screened and compounded. The operating conditions, including dosage, compound ratio, pH and temperature, were optimized. The process of coagulation demulsification showed close interaction with the process of phosphorus removal. The synchronous removal of latex and phosphorus was achieved under certain coagulant dosage. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 were suitable coagulants, and the compound coagulant demonstrated synergistic effect. Using lower dosage of the compound, latex and phosphorus achieved similar removal efficiency to applied individually. Optimized coagulation conditions were compound mass ratio 1 : 1, pH = 8, and 25 - 45 ℃.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07201-005)

通信作者: 周岳溪 E-mail: zhouyuxi@263.net; 宋玉栋 E-mail: songyd@craes.org.cn

Key words: ABS resin wastewater; coagulation; demulsification; phosphorus removal; aluminum sulfate; ferric chloride

ABS树脂是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三种单体的接枝共聚物,具有良好的耐热、耐低温、抗冲击、易加工等性能。由于ABS树脂的综合性能优异,市场需求量逐步增加,产量也不断提高^[1],废水排放量也随之增加。ABS树脂生产废水含有大量聚合物胶乳,具有高COD、高胶乳、高氮磷及可生化性差等特点,是一种典型的高浓度难降解工业废水^[2]。

目前,混凝-沉淀法^[3~7]和混凝-气浮法^[8~10]被广泛用于ABS树脂等乳液聚合废水处理,其关键在于破乳混凝剂的筛选和混凝条件的优化,聚合氯化铝(PAC)^[3,8]、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[6]、 FeCl_3 ^[7]、 CaCl_2 ^[10]等被证明是有效的破乳混凝药剂,在优化破乳混凝条件下,胶乳去除率可达95%左右。ABS树脂、丁苯橡胶等乳液聚合废水中,除含有高浓度胶乳外,还常含有高浓度磷,最新颁布的《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572—2015)对TP排放限值提出了明确要求(直接排放限值为1.0 mg/L,特别排放限值为0.5 mg/L)。尽管PAC、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 也是常用的混凝除磷药剂^[11~13],但在胶乳存在的情况下,这些药剂的除磷效果如何,尚缺乏相关研究。因此,笔者针对ABS树脂废水高胶乳、高含磷的特点,对比了几种常见混凝剂的破乳除磷效果,筛选了兼具较高混凝效果和除磷效果的药剂,并对其应用条件进行了优化。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用水取自某ABS合成树脂厂,其pH值为6.2~7.2,COD为856~943 mg/L,TP为28.3~43.2 mg/L,浊度为240~298 NTU。

试验试剂:PAC(工业级, Al_2O_3 含量为30%)、 CaCl_2 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、阳离子型聚丙烯酰胺(PAM)、NaOH、浓硫酸,除PAC外,其余均为分析纯。采用1.0 mol/L的NaOH溶液和 H_2SO_4 溶液调节pH值。采用超纯水(18.2 M Ω ·cm, Millipore)配制试剂。

1.2 试验方法

取500 mL的ABS树脂废水于1 L玻璃烧杯中,先以300 r/min快速搅拌2 min,再以50 r/min慢速搅拌5 min,沉淀30 min,取液面下约2 cm处清液进

行水质分析。在快速搅拌开始10 s后投加混凝剂,在快速搅拌结束前10 s投加PAM,以保证药剂与水样充分混合。

1.3 分析项目及方法

COD:快速测定法;TP:钼酸铵分光光度法;浊度:HACH 2100Q浊度仪;pH值:FE20 pH计。

2 结果与分析

2.1 混凝剂种类及投加量对处理效果的影响

选用5种常用混凝剂PAC、 CaCl_2 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 ,在进水pH值为7.0、COD为916 mg/L、TP为43.2 mg/L、浊度为298 NTU的条件下,考察混凝剂种类及投加量对ABS树脂废水破乳除磷效果的影响。结果表明,5种混凝剂均是ABS树脂废水有效的破乳除磷药剂,对COD、TP和浊度具有良好的去除效果。当混凝剂投加量由50 mg/L增加到300 mg/L时,对胶乳和TP的去除效果逐渐升高。其中,投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对COD的去除效果最好,投加量为200 mg/L时COD浓度可降至620 mg/L;投加 FeCl_3 对TP的去除效果最好,投加量为300 mg/L时TP浓度可降至3.4 mg/L;投加PAC对浊度的去除效果最好,投加量为300 mg/L时浊度可降至5.8 NTU。

上述5种混凝剂表现出两类不同的特性,其中 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 均存在临界投加量,分别为200、100和250 mg/L,金属阳离子浓度分别为21、15.8和86 mg/L;当混凝剂投加量低于临界值时,混凝破乳除磷效果较差,超过临界值后,COD和TP的去除量随着投药量的增加而快速提高,但增加到一定量后去除效果改善不大。PAC和 CaCl_2 为另一类,当投加量较小(50 mg/L)时即可获得明显的破乳除磷效果,进一步增大投加量,胶乳和TP去除率增加缓慢。

此外,5种药剂产生的破乳混凝作用均表现出明显的同步性: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 去除COD、浊度和TP的临界投加量相同,PAC和 CaCl_2 对COD、浊度和TP的去除呈现相似的趋势。在相同pH值和温度条件下, FeCl_3 对自配磷酸钠废水(TP为38.1 mg/L)的除磷试验表明,TP去除率与 FeCl_3 投加量呈线性关系,不存在临界投加量;当

FeCl_3 为 250 mg/L 时,TP 浓度降至 2.1 mg/L,去除率达到 94.6%,这与 ABS 树脂废水除磷呈现出明显的差异。可见,当废水中存在胶乳时 TP 的去除将受到显著影响。

2.2 混凝剂复配对处理效果的影响

PAC、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 破乳效果较好,少量投加即可以达到明显的去除效果,但对 TP 的去除效果一般;投加 FeCl_3 可以同时获得较好的破乳和除磷效果,但是所需投加量较高。因此,将 PAC、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分别与 FeCl_3 复配有望同时获得较好的破乳和除磷效果。

分别选用 PAC + FeCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + FeCl_3 药剂组合复配,在进水 pH 值为 7.0、COD 为 943 mg/L、TP 为 37.6 mg/L 及浊度为 264 NTU 的条件下,考察药剂复配质量比(复配药剂投加总量为 300 mg/L)对 COD、TP 及浊度去除效果的影响。试验结果表明, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + FeCl_3 复配的处理效果优于 PAC + FeCl_3 复配。当 FeCl_3 单独投加时,加入 300 mg/L 才可使出水 TP 浓度低于 5 mg/L; FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配后,当二者质量比为 50 : 250、100 : 200、150 : 150、200 : 100 时,出水 TP 浓度均低于 5 mg/L。

进一步考察在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + FeCl_3 复配总投加量为 50 ~ 300 mg/L,复配质量比分别为 1 : 2、1 : 1、2 : 1 时,对 ABS 树脂废水中 COD、浊度和 TP 的去除效果,结果如图 1 所示。

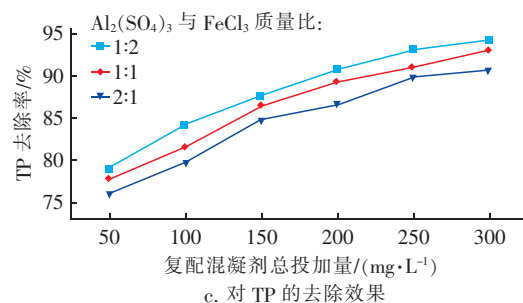
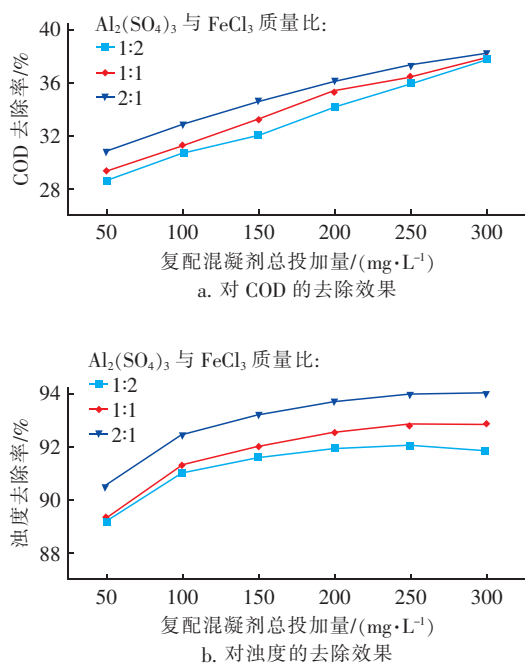


图 1 复配混凝剂投加量及质量比对 COD、浊度和 TP 去除效果的影响

Fig. 1 Influence of composite coagulant dosages and composition on COD, turbidity and TP removal

由图 1 可以看出,在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 复配投加时,较低的药剂投加量也能达到很好的破乳除磷效果。在同等复配药剂投加量下,当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 占比较高时,对 COD 和浊度的去除率较高,而当 FeCl_3 占比较高时,对 TP 的去除率较高,这与药剂单独投加时 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 破乳效果较好而 FeCl_3 除磷效果较好相一致。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 的复配质量比为 1 : 1、总投加量为 200 mg/L 时,对 TP 的去除率可以达到 89.3%,出水 TP 浓度下降至 4.1 mg/L。而当药剂单独投加时,则需要 300 mg/L 的 FeCl_3 才能够达到相近的处理效果。因此, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 复配较二者单独投加可以显著降低药剂的投加量。

2.3 药剂复配投加与单独投加的处理效果对比

从试验可知,复配混凝剂对 COD、浊度和 TP 的去除量比混凝剂单独投加时去除量的加和更加稳定。在 PAC + FeCl_3 复配投加比为 50 : 250、100 : 200 时,对 COD、浊度和 TP 的去除量高于二者单独投加时去除量的加和。在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + FeCl_3 复配投加比分别为 50 : 250、100 : 200 和 150 : 150 时,对 COD、浊度和 TP 的去除量均高于二者单独投加的去除量加和。即在上述投加比下,PAC + FeCl_3 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + FeCl_3 均对 ABS 树脂废水破乳除磷具有协同作用。

有学者研究了铝盐和铁盐复配处理生活污水和低温低浊水等的混凝机理与特性,发现铝盐与铁盐复配较传统混凝剂的混凝效能好,因为铝盐与铁盐复配的水解产物化合态可以在混合中极为迅速地被水中颗粒或胶体吸附,发挥其最佳形态的电中和及架桥粘结效能^[14~16]。

2.4 不同因素对复配混凝剂处理效果的影响

2.4.1 pH 值的影响

在 pH 值分别为 4、5、6、7、8、9、10、11 的条件下,考察 pH 值对 ABS 树脂废水(COD 为 928 mg/L、TP 为 28.3 mg/L、浊度为 240 NTU)破乳除磷效果的影响。结果表明,pH 值为 4~11 时,对 COD 和浊度去除效果的影响不明显,COD 去除率均在 30%~40% 之间,浊度去除率均在 90% 以上。pH 值对 TP 去除效果的影响较为明显,pH 值为 4~5 时 TP 去除率为 50%~80%,pH 值为 7~9 时 TP 去除率均在 97% 以上,pH 值为 10~11 时 TP 去除率降至 93%。综上,在 pH 值为 8 时,投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$ 和 PAM 的破乳除磷效果最好,TP 去除率为 99%,浊度去除率为 98%,COD 去除率为 31%。

2.4.2 温度的影响

在温度为 25、35、45、55、65 ℃ 的条件下,考察温度对 ABS 树脂废水(COD 为 907 mg/L、TP 为 32.0 mg/L、浊度为 244 NTU、pH 值为 8)破乳除磷效果的影响。结果表明,温度在 25~65 ℃ 范围内变化时,COD、浊度、TP 去除率表现出相似的变化规律,即温度为 25~45 ℃ 时去除率最高,COD、浊度和 TP 去除率分别达到 34%、97% 和 99% 左右,当温度继续升高时,去除效果略有下降,65 ℃ 时 COD、浊度和 TP 去除率分别降至 28%、88% 和 98%。综上所述,采用复配混凝剂在 25~45 ℃ 下可达到良好的破乳除磷效果。

3 结论

① 通过投加混凝剂可实现 ABS 树脂废水的胶乳与磷同步去除。

② PAC、 CaCl_2 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 均是 ABS 树脂废水的有效破乳除磷药剂,但表现出不同的破乳除磷特性,单独投加存在投加量大或除磷效果不理想等问题。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 PAC 与 FeCl_3 复配投加均具有协同作用,在较低投加量下即可达到较好的破乳除磷效果。

③ 当 ABS 树脂废水的 pH 值为 8、温度为 25~45 ℃ 时, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$ 复配药剂的破乳除磷效果较好,对 COD、浊度和 TP 的去除率可分别达到 34%、97% 和 99%。

参考文献:

- [1] 黄金霞,张信胜,高辉曦,等. 2016 年 ABS 树脂生产与市场分析[J]. 化学工业,2017,35(4):45-50.
- [2] Huang Jinxia, Zhang Xinsheng, Gao Huixi, et al. ABS resin production and market for 2016[J]. Chemical Industry, 2017, 35(4): 45-50 (in Chinese).
- [3] Shakerkhatibi M, Mosaferi M, Benis K Z, et al. Performance evaluation of a full-scale ABS resin manufacturing wastewater treatment plant: a case study in Tabriz Petrochemical Complex[J]. Environ Health Eng Manage J, 2016, 3(3): 151-158.
- [4] 罗梦,宋玉栋,郑盛之,等. ABS 树脂废水胶乳浓度对破乳的影响[J]. 化工学报,2016,67(11):4837-4842.
- [5] Luo Meng, Song Yudong, Zheng Shengzhi, et al. Effect of latex concentration in ABS resin wastewater on demulsification[J]. CIESC Journal, 2016, 67(11): 4837-4842 (in Chinese).
- [6] 赖波,周岳溪,秦红科,等. 絮凝沉降法处理 ABS 丁二烯聚合工段清胶废水[J]. 石油学报:石油加工,2011,27(2):243-248.
- [7] Lai Bo, Zhou Yuexi, Qin Hongke, et al. Treatment of wastewater containing latex from section of butadiene polymerization by flocculating settling process[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2011, 27(2): 243-248 (in Chinese).
- [8] 刘恒明,魏海峰,刘靖,等. 混凝法处理丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂废水[J]. 化工环保,2008,28(1):63-65.
- [9] Liu Hengming, Wei Haifeng, Liu Jing, et al. Treatment of wastewater containing ABS resin by coagulation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008, 28(1): 63-65 (in Chinese).
- [10] Sher F, Malik A, Liu H. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation[J]. J Environ Chem Eng, 2013, 1(4): 684-689.
- [11] Almubaddal F, Alrumaihi K, Ajbar A. Performance optimization of coagulation/flocculation in the treatment of wastewater from a polyvinyl chloride plant[J]. J Hazard Mater, 2009, 161(1): 431-438.
- [12] 李焱,房增强,何绪文,等. ABS 树脂废水混凝气浮药剂优选实验研究[J]. 环境科学与技术,2015,38(5):102-108.
- [13] Li Yan, Fang Zengqiang, He Xuwen, et al. Experimental study on coagulation and air-floatation medicament optimization for ABS resin wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(5): 102-108 (in Chinese).

- [9] 罗梦,何绪文,林宏宇,等. 混凝—气浮工艺预处理 ABS 树脂生产废水[J]. 化工环保,2017,37(1):55-61.
Luo Meng, He Xuwen, Lin Hongyu, *et al.* Pretreatment of ABS resin production wastewater by coagulation - air flotation process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(1): 55-61 (in Chinese).
- [10] 何绪文,门坤阔,李焱,等. 混凝—溶气气浮预处理 ABS 树脂胶乳废水的工艺研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(3): 117-121.
He Xuwen, Men Kunkuo, Li Yan, *et al.* The experimental study on pretreatment of ABS resin latex wastewater by coagulation - dissolved air flotation apparatus[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(3): 117-121 (in Chinese).
- [11] 张志斌,周峰,杜明臣,等. 化学同步除磷药剂的优选研究[J]. 中国给水排水,2010,26(11):104-106.
Zhang Zhibin, Zhou Feng, Du Mingchen, *et al.* Optimal selection of chemicals for simultaneous chemical phosphorus removal[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(11): 104-106 (in Chinese).
- [12] 李思敏,王俊,宋晓娟. 不同混凝剂除磷效果的研究[J]. 河北工程大学学报:自然科学版,2010,27(1):51-54.
Li Simin, Wang Jun, Song Xiaojuan. Research on phosphorus removal by different coagulants[J]. Journal of Hebei University of Engineering: Natural Science Edition, 2010, 27(1): 51-54 (in Chinese).
- [13] 高秀清,苏春宏,焦有权,等. 五种混凝剂控制景观水环境恶化效果研究[J]. 中国给水排水,2016,32(7):89-91.
Gao Xiuqing, Su Chunhong, Jiao Youquan, *et al.* Effects of five kinds of coagulants in controlling water environment deterioration[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(7): 89-91 (in Chinese).
- [14] 龙国庆,梁咏梅,叶挺进,等. 复合混凝剂的强化混凝效果及絮体分形结构变化[J]. 中国给水排水,2010,26(19):95-98.
Long Guoqing, Liang Yongmei, Ye Tingjin, *et al.* Enhanced coagulation efficiency of composite coagulants and change of floc fractal structure[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(19): 95-98 (in Chinese).
- [15] 王龙辉,陈杨武,杜世章,等. 复配混凝剂强化处理生活污水试验研究[J]. 工业水处理,2017,37(2):64-67.
Wang Longhui, Chen Yangwu, Du Shizhang, *et al.* Experimental study on the composite coagulant for the enhanced treatment of domestic sewage[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(2): 64-67 (in Chinese).
- [16] 谢菁,陈有军,毕哲,等. 铁铝复配混凝剂处理低温低浊水[J]. 环境工程学报,2014,8(9):3546-3552.
Xie Jing, Chen Youjun, Bi Zhe, *et al.* Coagulation of a low temperature and turbidity raw source water by Fe-Al composite coagulants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(9): 3546-3552 (in Chinese).



作者简介:郑盛之(1986-),男,河北邯郸人,博士研究生,研究方向为工业废水处理。

E-mail: zhengshzh@126.com

收稿日期:2017-11-12

更正

本刊在 2018 年第 34 卷第 5 期发表的文章:基于快速网络社区算法的供水管网区块化研究(作者:王彤,冯雪峰,赵明,刘翔翔),第一作者王彤的学历应为硕士,特此更正。

(本刊编辑部)