



多级工艺复合处理 ABS 树脂生产废水研究

罗 剑¹, 李春峰¹, 仇鑫耀², 徐 强²

(1. 华东理工大学工程设计研究院有限公司, 上海 200237;

2. 上海心缘环境工程有限公司, 上海 200237)

[摘要] 采用混凝-沉淀+SBR+Fenton 氧化工艺综合处理 ABS 生产废水, 研究了预处理阶段 PAC 和 PFS 混凝剂对废水污染物的去除效果, 以及投加量对去除效果的影响, 分析 SBR 生化阶段和 Fenton 氧化深度处理阶段对废水的处理效果。实验结果显示, PFS 混凝剂的处理效果整体优于 PAC。PFS 对废水中 COD、浊度、TP 的最高去除率分别为 38%、94%、68%, PFS 最佳投加量为 200 mg/L。生化处理阶段对 COD、NH₃-N、TN 和 TP 的整体平均去除率分别为 89%、94%、81%、84%, 生化系统稳定运行后, 出水中的 COD、NH₃-N、TN、TP 平均为 75、2、9、1.2 mg/L。生化处理出水经 Fenton 氧化深度处理后, 出水 COD 平均为 44 mg/L, 出水 TP 平均为 0.3 mg/L。经多级工艺综合处理后, 出水 COD < 50 mg/L, NH₃-N < 5 mg/L, TN < 15 mg/L, TP < 0.5 mg/L, 可达到 GB 18918—2002 一级 A 排放标准要求。

[关键词] 高级氧化; ABS 树脂生产废水; 混凝

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0138-06

Study on treatment of ABS resin production wastewater by multi-stage processes

LUO Jian¹, LI Chunfeng¹, QIU Xinyao², XU Qiang²

(1. East China Chemical Engineering Inc., Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Xinyuan Environmental Engineering Co., Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract: The coagulation-sedimentation+SBR+Fenton oxidation process was used for the comprehensive treatment of ABS production wastewater. The effects of PAC and PFS coagulant on the removal of pollutants in the pretreatment stage and the effect of dosage on the removal rate were investigated. The treatment effects of SBR biochemical stage and Fenton oxidation advanced treatment on the wastewater were analyzed. The experimental results showed that the overall treatment effect of PFS coagulant was better than that of PAC. The highest removal rate of COD, turbidity and TP in wastewater by PFS were 38%, 94% and 68%, respectively, and the optimal dosage of PFS was 200 mg/L. The overall average removal rates of COD, NH₃-N, TN and TP in the biochemical treatment stage were 89%, 94%, 81% and 84%, respectively. After stable operation of biochemical system, COD, NH₃-N, TN and TP in the effluent were 75 mg/L, 2 mg/L, 9 mg/L, and 1.2 mg/L on average. After advanced treatment of Fenton oxidation, the average COD of effluent was 44 mg/L and the average TP of effluent was 0.3 mg/L. After multi-stage process, the effluent COD was less than 50 mg/L, NH₃-N was less than 5 mg/L, TN was less than 15 mg/L, TP was less than 0.5 mg/L, which could meet the requirements of GB 18918—2002 Class A discharge standard.

Key words: advanced oxidation; ABS resin production wastewater; coagulation

ABS 树脂是丁二烯、丙烯腈、苯乙烯的三元共聚物^[1], 广泛用于制造业及生活中。据统计, 2019 年全球 ABS 总产能在 1 193 万 t^[2]。ABS 生产废水成分复杂, 含有磷酸化合物、芳香类化合物、聚合物胶乳及丙烯腈等有毒有害物质, 是一种典型的高浓度难降

解工业废水^[3]。随着我国对污水排放标准的提高, 传统单一的水处理技术已无法满足排放要求。有学者开始探究物化+生化结合方式处理 ABS 废水。赵东风等^[4]采用絮凝-气浮+好氧法对某石化公司 ABS 树脂废水进行处理, 水力停留时间为 8 h 内 ABS 树

脂废水 COD 由 770 mg/L 降至 120 mg/L 以下,但不符合现行排放标准要求。刘天禄等^[5]采用混凝+A/O 生物膜法处理 ABS 生产废水,处理后的废水仅能达到 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》的要求。吕晨伟等^[6]采用絮凝+MBR+活性炭综合处理 ABS 生产废水,处理出水达到 GB 18918—2002 一级 A 排放标准,但 MBR 价格昂贵、易堵塞,存在通量降低、色度去除困难、使用年限短等问题,而活性炭用量大、运行成本高。

针对上述问题,急需研究一种经济有效的 ABS 废水处理方案。笔者采用混凝-沉淀+SBR+Fenton 氧化工艺对 ABS 废水中的污染物进行降解,以解决 ABS 废水出水达标问题,同时有效去除色度。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验废水取自山东某化工厂经酸碱调节后的 ABS 树脂生产废水,其 pH 在 6~9, COD 在 1 900~2 200 mg/L, SS 在 800~1 200 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 在 150~180 mg/L, TN 在 250~300 mg/L, TP 在 40~70 mg/L, 浊度在 300~800 NTU。实验污泥取自华东理工大学污水处理站, MLSS 约为 5 g/L, 含有丰富的微生物,有利于驯化研究。

试剂:浓硫酸(纯度 98%)、硫酸银、重铬酸钾、氢氧化钠、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚丙烯酰胺(PAM)、30% 双氧水(H_2O_2)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

1.2 分析方法

COD 采用重铬酸盐法测定(HJ 828—2017); $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定(HJ 535—2009); TP 采用钼酸铵分光光度法测定(GB/T 11893—1989); pH 采用玻璃电极法测定(GB 6920—1986); 浊度采用浊度计法测定(HJ 1075—2019); DO 采用 LH-DO2M 便携式水质溶解氧测定仪测定(北京连华永兴科技发展有限公司); TN 采用碱性过硫酸钾紫外分光光度法测定(HJ 636—2012); MLSS 采用称量法测定。

1.3 实验设计与方法

ABS 废水经混凝-沉淀预处理后进入 SBR, 经过深度处理后排出, 处理工艺如图 1 所示。

(1) 混凝-沉淀预处理。PFS、PAC 为混凝剂, PAM 为助凝剂。分别取 100 mL 废水置于 10 个烧杯



图 1 混凝-沉淀+SBR+Fenton 氧化处理工艺

Fig. 1 Process of coagulation-sedimentation+SBR+Fenton oxidation

中,分别加入 50、100、200、400、600 mg/L PFS 及 50、100、200、400、600 mg/L PAC, 充分搅拌至有矾花形成,向各水样中分别加入 10 mg/L PAM, 缓慢搅拌 2 min 后停止搅拌, 沉淀 20 min。

(2) SBR 生化处理。将 2 L 预处理后的废水加至装有活性污泥的反应器中闷曝 2 d, 此后每次进出水量控制在 1 L, 缺氧、好氧交替运行, 运行周期 24 h, 稳定后逐步提高进水浓度到最大容积负荷。按进水 10 min、厌氧 6 h、曝气 16 h、沉淀 100 min、出水 10 min 的运行模式运行 25 d。

(3) Fenton 氧化处理。取 7 份 SBR 反应器出水各 100 mL 置于烧杯中, 用硫酸调节 pH 至 3~4, 然后加入硫酸亚铁和双氧水(物质的量比 1:7)^[7] 搅拌均匀, 静置。反应完成后用 NaOH 溶液调节 pH 至 10 去除铁离子, 摇匀后静置沉淀。

2 结果分析

2.1 混凝-沉淀预处理效果

在 PAM 投加量不变的条件下, 考察 PFS 和 PAC 投加量对废水处理效果的影响, 如图 2 所示。

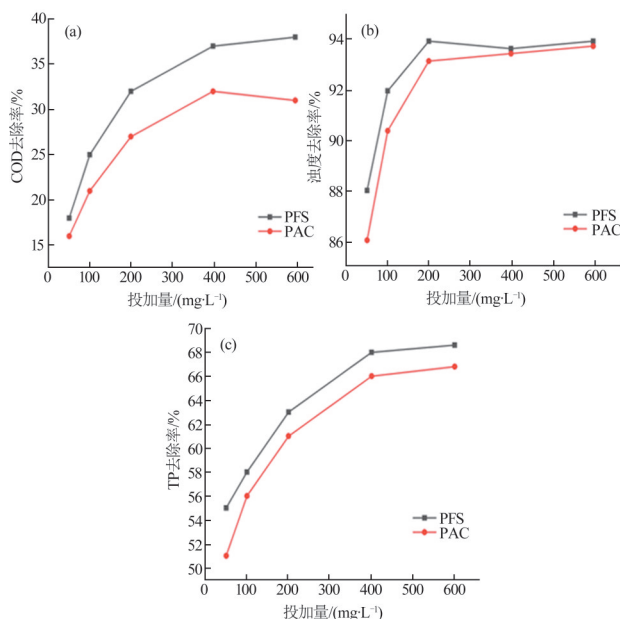


图 2 PFS、PAC 投加量对 COD(a)、浊度(b)、TP(c) 的去除效果

Fig. 2 Effect of PFS, PAC dosage on removal rates of COD(a), turbidity(b) and TP(c)

由图2可知,随着PFS和PAC投加量的增加,COD、浊度和TP的去除率逐渐增大,其中PFS的处理效果要优于PAC。PFS投加量为200 mg/L时,浊度去除率达到最大值94%,出水浊度为28 NTU,COD和TP的去除率分别为35%、68%;此后随着混凝剂投加量的增加,浊度去除率有所下降。这是由于混凝剂投加量增大,通过压缩双电层、吸附架桥和电中和等作用使胶体物质迅速凝结,去除效果增强;投加过量时导致逆电位,去除率下降^[8]。PFS投加量达到400 mg/L时,COD和TP的去除率分别为38%、67%,此后投加量继续增加,处理效果无明显变化。

预处理阶段产生的物化污泥主要是投加的无机药剂、沉降的悬浮物以及少部分有机药剂(可忽略不

计)。其中无机药剂主要为PFS和PAC,有机药剂为PAM。物化干污泥产量按式(1)计算^[9]。

$$M_c = a \times Q \times ([SS]_0 - [SS]_e) + \sum K_{U_i} \times U_i \quad (1)$$

式中: M_c ——物化干污泥产量,kg/t;

a ——悬浮物的污泥转化率,可取0.5~0.7 g/g(以1 g SS可产生的MLSS计);

Q ——处理水量,m³/d;

$[SS]_0$ ——进水中的悬浮物质量浓度,kg/m³;

$[SS]_e$ ——出水中的悬浮物质量浓度,kg/m³;

K_{U_i} ——化学污泥产率系数,kg/kg;

U_i ——无机絮凝剂用量,kg/d。

经实验数据计算得到预估的物化干污泥量,如表1所示。

表1 物化干污泥量

Table 1 Amount of physicochemical sludge

投加量/(mg·L ⁻¹)	50		100		200		400		600	
	PFS	PAC	PFS	PAC	PFS	PAC	PFS	PAC	PFS	PAC
物化干污泥量/(kg·t ⁻¹)	0.93	0.90	1.10	1.00	1.22	1.20	1.35	1.29	1.47	1.41

由表1可见,PFS和PAC的投加量越多,物化干污泥的产量越大,且投加PFS的产泥量高于PAC。投加量为600 mg/L时,2种混凝剂的物化干污泥产量均较大,预估每吨污水产出干泥量分别为1.47、1.41 kg。在尽量降低混凝剂投加量避免产生更多污泥的同时要保证去除效果,故最佳投加量选择200 mg/L。

2.2 SBR生化处理效果

2.2.1 SBR运行分析

SBR反应器运行前期,COD容积负荷控制在0.71 kg/(m³·d),运行7 d后发现大量菌胶团和固着型纤毛虫(聚缩虫、钟虫)出现,且COD去除率达到80%左右,说明污泥活性较好^[10]。此时加大进水量,提高COD容积负荷到设计值1.12 kg/(m³·d),系统整体运行稳定。

2.2.2 COD去除效果

SBR反应器对COD的去除效果见图3。

由图3可知,在SBR反应器启动初期,进水COD从700~750 mg/L逐渐增加到1 000~1 200 mg/L,COD去除率不断提高,系统耐冲击负荷能力逐渐增强。中后期随着适应该废水的优势菌种不断增多,污泥对废水的处理能力逐渐增强,第22天时进水COD为1 200 mg/L,出水COD为71 mg/L,COD去除率达到最高值94%。稳定运行后,平均出水COD在75 mg/L,整体COD平均去除率为89%。

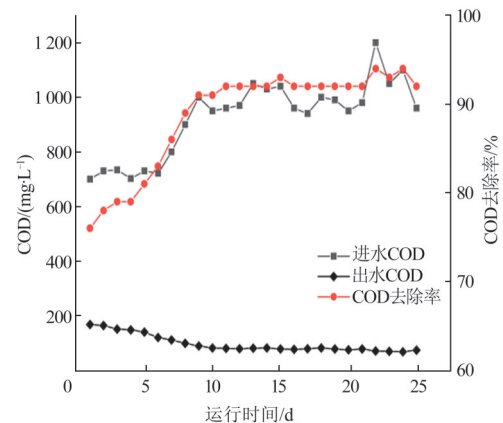


图3 SBR对COD的去除效果

Fig. 3 Removal effect of SBR on COD

2.2.3 脱氮效果

SBR反应器对NH₃-N和TN的去除效果如图4所示。

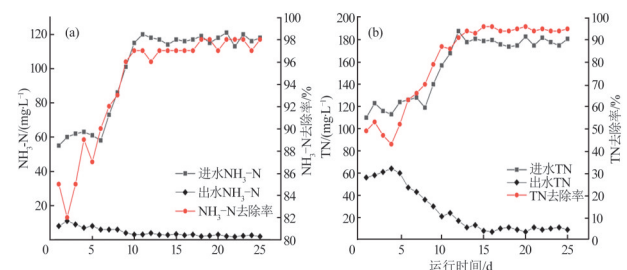


图4 SBR对NH₃-N(a)、TN(b)的去除效果

Fig. 4 Removal effect of SBR on NH₃-N(a) and TN(b)

由图4(a)可知,连续运行前10天,随着进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 逐渐增加,去除率在启动初期略有波动,大体稳步提高,系统稳定运行后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到97%并维持稳定,出水平均 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在2 mg/L。整个生化系统对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除效果极佳,整体去除率达到94%。这是由于对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除起主导作用的硝化细菌属于自养型微生物,以 CO_2 、 CO_3^{2-} 为碳源, O_2 为电子受体、N为电子供体实现硝化过程,不易受到有机负荷等外界条件的影响^[11]。

由图4(b)可知,运行前期随着进水TN的升高,TN去除率出现一定范围的波动。一方面是由于反硝化菌处于快速生长繁殖对数增长期,另一方面,SBR反应器中TN的去除主要是在缺氧条件下由异养型微生物反硝化菌将废水中的无机含氮化合物转化为 N_2 ,该过程易受碳源的影响;而前期进水COD较低,导致系统内碳源不足,影响反硝化过程。当进水COD提高并稳定后,特别是运行13 d后,出水TN平均在9 mg/L。整个运行过程中SBR对TN的平均去除率为81%。

2.2.4 TP去除效果

SBR反应器对TP的去除效果如图5所示。

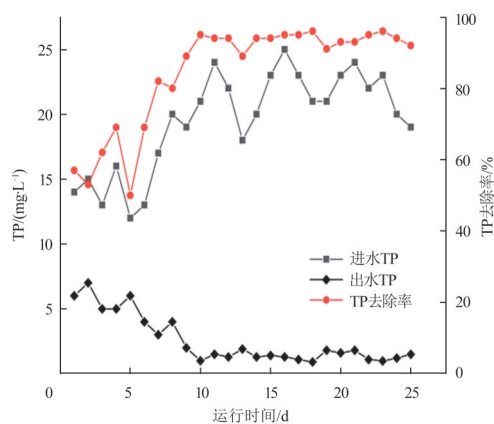


图5 SBR对TP的去除效果

Fig. 5 Removal effect of SBR on TP

由图5可见,运行初期进水TP在13~15 mg/L,系统对TP的去除率在50%左右,且波动较大。这是由于启动初期聚磷微生物含量少且活性较差,加上进水TP偏高、波动大,导致前期TP去除效果较差^[12]。运行至第9天时,反应器对TP的去除率明显增加,达到89%。此后出水TP平均为1.2 mg/L,TP去除率平均在84%。

2.3 Fenton氧化深度处理

取SBR处理后的废水(COD为74 mg/L,TP为1.2 mg/L),添加硫酸亚铁和双氧水进行Fenton反应。保持硫酸亚铁与双氧水的物质的量比不变,按质量比同步成倍增加($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量分别为50、100、150、200、250、300、350 mg/L,对应的双氧水投加量分别为0.125、0.25、0.375、0.5、0.625、0.75、0.875 mL/L),考察COD及TP的去除率变化,结果如图6所示。

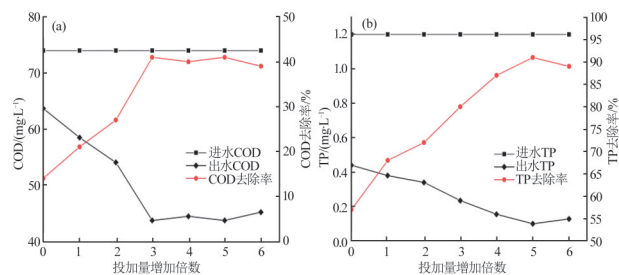


图6 投加量增加倍数对COD(a)、TP(b)去除效果的影响

Fig. 6 Effect of multiple of dosage on removal rates of COD(a) and TP(b)

由图6(a)可见,随着硫酸亚铁和双氧水投加量倍数的增加,COD去除率显著提高。投加量增至3倍时COD去除率达到最大值,为41%。此后随着投加倍数的增加,COD去除率基本变化不大,出水COD平均在44 mg/L。

由图6(b)可见,随着投加量的增加,出水TP逐渐降低且维持<0.5 mg/L的水平,去除率也逐渐增加。当投加量增至3倍时,TP去除率可达80%以上;投加量增至5倍时出水TP最低,为0.1 mg/L,平均质量浓度在0.3 mg/L。废水中的磷酸根与铁离子生成难溶的磷酸铁,并与废水中其他难溶物质(如氢氧化铁等)一起絮凝沉淀并被分离。因此,投加硫酸亚铁和双氧水时需充分考虑废水中的TP含量。

2.4 药剂成本分析

按实验最优值估算ABS废水处理过程的药剂用量,其中混凝沉淀阶段的PAM、PFS用量分别为10、200 mg/L;Fenton氧化阶段 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量分别为0.5 mL/L、200 mg/L;用于调节pH的硫酸及NaOH用量分别为 2.7×10^{-3} mL/L、8 mg/L。

按每吨废水药剂用量估算,PAM、PFS、NaOH、浓硫酸、 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的费用分别为0.1、0.24、0.02、0.04、0.77、0.04元,药剂费用合计1.21元,如表2所示。与何向杰等^[13]所用气浮沉淀+多级AO+活

性炭吸附工艺(药剂费用达4.2元/t)相比,成本较低。该工艺若投入实际应用,每天处理1 000 t ABS生产废水,预估所需药剂费用为1 210元。

表2 药剂费用
Table 2 Chemicals cost

项目	单价/(元·kg ⁻¹)	用量/(kg·t ⁻¹)	费用/(元·t ⁻¹)
PAM	10	0.01	0.10
PFS	1.20	0.20	0.24
NaOH	2.5	0.008	0.02
浓硫酸	8	0.005	0.04
30% H ₂ O ₂	1.40	0.55	0.77
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.20	0.20	0.04
合计	—	—	1.21

3 结论

(1) PAM用量为10 mg/L,采用混凝-沉淀法对ABS废水进行预处理时,PFS的处理效果优于PAC,PFS对废水中COD、浊度及TP的去除率最高为38%、94%、68%;考虑到成本及避免产泥量过多造成二次污染,PFS最佳投加量控制在200 mg/L。Fenton氧化深度处理阶段,硫酸亚铁和双氧水(30%)的最佳用量为200 mg/L、0.5 mL/L。

(2) 运行周期保持在24 h,SBR生化处理阶段对COD、NH₃-N、TN、TP的平均去除率分别为89%、94%、81%、84%。

(3) 混凝-沉淀+SBR+Fenton氧化工艺能有效处理ABS生产废水,处理后出水COD<50 mg/L、NH₃-N<5 mg/L、TN<15 mg/L、TP<0.5 mg/L,达到GB 18918—2002一级A排放标准。药剂费用预估为1.21元/t,成本较低,对于ABS废水处理实际工程应用具有参考价值。

参考文献

[1] 苏宏,张晓杰,王德义,等. ABS树脂生产废水处理工程实践[J]. 环境工程, 2004, 22(4): 28-29.
SU Hong, ZHANG Xiaojie, WANG Deyi, et al. Practice of treating wastewater from production of abs resin[J]. Environmental Engineering, 2004, 22(4): 28-29.
[2] 黄金霞,丁晓艳,谢好,等. 2019年ABS树脂生产及市场分析[J]. 化学工业, 2020, 38(3): 41-48.
HUANG Jinxia, DING Xiaoyan, XIE Yu, et al. ABS resin production and market for 2019[J]. Chemical Industry, 2020, 38(3): 41-48.
[3] SHAKERKHATIBI M, MOSAFERI M, ZORUFCHI BENIS K, et al. Performance evaluation of a full-scale ABS resin manufacturing

wastewater treatment plant: A case study in Tabriz Petrochemical Complex[J]. Environmental Health Engineering and Management, 2016, 3(3): 151-158.
[4] 赵东风,刘海洪,刘广东. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂废水的生化处理研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(5): 113-115.
ZHAO Dongfeng, LIU Haihong, LIU Guangdong. Biochemical treatment technology of wastewater produced from acrylonitrile-butadiene-styrene resin[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2003, 27(5): 113-115.
[5] 刘天禄,杨琦. A/O生物膜法处理乳液聚合ABS树脂生产废水[J]. 化工环保, 2019, 39(6): 641-645.
LIU Tianlu, YANG Qi. Treatment of wastewater from ABS resin production by emulsion polymerization using A/O biofilm process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(6): 641-645.
[6] 吕晨伟,夏妍,杨亚楠. 1种综合处理ABS生产废水的方法[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 98-101.
LÜ Chenwei, XIA Yan, YANG Yanan. A comprehensive treatment method of ABS production wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(4): 98-101.
[7] 崔红梅,周静,郭丽娜,等. Fenton法预处理ABS废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(3): 31-34.
CUI Hongmei, ZHOU Jing, GUO Lina, et al. Experimental study on ABS wastewater pretreatment by Fenton method[J]. Industrial Water & Wastewater, 2018, 49(3): 31-34.
[8] 李焱,王启宝,何绪文,等. 混凝-溶气气浮装置预处理ABS树脂废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4650-4656.
LI Yan, WANG Qibao, HE Xuwen, et al. Pretreatment of ABS resin wastewater by coagulation-dissolved air flotation apparatus[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(11): 4650-4656.
[9] 赵雅思,杨兴舟,叶国杰,等. 焦化废水处理过程中固相物质的形成及处置方法评价[J]. 环境科学学报, 2020, 40(7): 2548-2556.
ZHAO Yasi, YANG Xingzhou, YE Guojie, et al. Formation and treatment methods evaluation of solid-phase substances in coking wastewater treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(7): 2548-2556.
[10] 杨斌,蔡建华,金建. IC+A/O工艺在造纸废水生化处理中的应用与运行[J]. 环境与发展, 2018, 30(12): 109-110.
YANG Bin, CAI Jianhua, JIN Jian. Application and operation of IC+A/O process in biochemical treatment of papermaking wastewater[J]. Environment and Development, 2018, 30(12): 109-110.
[11] ISANTA E, SUÁREZ-OJEDA M E, VAL DEL RÍO Á, et al. Long term operation of a granular sequencing batch reactor at pilot scale treating a low-strength wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198/199: 163-170.