

铁碳微电解预处理 ABS 凝聚干燥工段废水

赖波^{1,2}, 秦红科¹, 周岳溪^{1*}, 宋玉栋¹, 程家运³, 孙力东³

(1. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 3. 中石油吉林石化公司安全环保处, 吉林 132021)

摘要:采用铁碳微电解系统对 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)凝聚干燥工段废水进行预处理,重点研究了不同进水 pH 值对铁碳微电解处理效果的影响. 为了研究铁碳微电解系统分解转化有毒难降解有机物污染物的电化作用,分别建立了活性炭对照实验和铁对照实验. 结果表明,不同进水 pH 值条件下,微电解处理后出水的 TOC 去除率均在 40% ~ 60% 之间;微电解能够分解转化废水中的有毒难降解有机污染物,使废水的 BOD₅/COD 值由 0.32 提高到 0.60 以上,极大地提高了废水的可生化性;在进水 pH 值为 4.0 的条件下,微电解处理出水的 BOD₅/COD 值高达 0.71,且进水 pH 值为 4.0 的条件下微电解对废水中有机污染物的分解转化效率最高. 因此,铁碳微电解系统的最佳进水 pH 值为 4.0.

关键词:ABS 废水;铁碳微电解;可生化性;pH 值;芳香类化合物;有机腈类

中图分类号:X783.2 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)04-0555-05

Wastewater from the Condensation and Drying Section of ABS was Pretreated by Microelectrolysis

LAI Bo^{1,2}, QIN Hong-ke¹, ZHOU Yue-xi¹, SONG Yu-dong¹, CHENG Jia-yun³, SUN Li-dong³

(1. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China; 2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Department of Environment Protection and Safety of Jilin Petrochemical Co. Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China)

Abstract: Wastewater from the condensation and drying section of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin plant was pretreated by the microelectrolysis, and the effect of the influent pH value on the pollution removal efficiency of the microelectrolysis was mainly studied. In order to study the electrochemical action of the microelectrolysis for the degradation of toxic refractory organic pollutants, two control experiments of activated carbon and iron were set up. The results showed that the TOC removal efficiencies were all fluctuated between 40% and 60% under the condition of different influent pH values. The microelectrolysis can decompose and transform the toxic refractory organic pollutants and increase the BOD₅/COD ratio from 0.32 to 0.60, which increased the biodegradability of ABS resin wastewater significantly. When the pH value of influent was 4.0, the BOD₅/COD ratio of effluent reached 0.71. The result of UV-vis spectra indicates that the removal efficiency of the organic nitrile was the highest with influent pH was 4.0. Therefore, the best influent pH value of microelectrolysis was 4.0.

Key words:ABS resin wastewater; microelectrolysis; biodegradability; pH value; aromatic compounds; organic nitriles

随着我国电和汽车工业的不断发展,ABS 树脂在国内的需求呈现快速增长的趋势,目前我国已经成为世界最大的 ABS 树脂生产和消费国家之一,其废水处理问题已引起人们广泛的关注^[1-3]. 国内 ABS 树脂生产企业主要采用乳液接枝本体 SAN (acrylonitrile-styrene, 丙烯腈-苯乙烯共聚物) 掺混生产工艺^[4,5],其产生的废水主要来源于 3 个方面^[6,7]:①丁二烯聚合工段间歇性排放的高浓度清胶废水,悬浮物为主要污染物;②乳液接枝工段间歇性排放的高浓度清胶废水,悬浮物为主要污染物;③ ABS 凝聚干燥工段连续性排放的酸洗废水,以溶解性污染物为主,且水量大,占该厂总废水排放量的 80% 以上. ABS 树脂生产废水多为乳化状的废水,含有腈化物、芳香类化合物、丁苯乳胶、ABS 低分子树

脂、ABS 粉料等物质,具有水量大、悬浮物含量高、有毒难降解有机物含量高、可生化性较差等特点,一直是石化行业中难处理的废水之一^[8].

研究指出^[9,10],ABS 树脂生产废水经 AO 工艺、MBR 法、好氧浸式薄膜生物反应槽、生物活性炭流化床、两段式生物脱硝及硝化组合程序和三段式厌氧酸化/无氧脱硝/好氧硝化流化床等生化法直接处理后,其出水中仍然含有约 200 mg/L 的 COD,很难进一步生化降解. 因此,寻求经济高效的预处理 ABS 树脂生产废水的技术和工艺具有现实意义.

收稿日期:2010-04-12;修订日期:2010-05-31

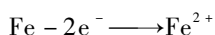
基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)

作者简介:赖波(1981~),男,博士,主要研究方向为水污染控制工程技术研究,E-mail: lingyun012@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouyuexi@263.net

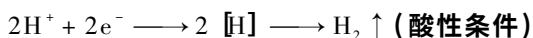
20 世纪 70 年代前苏联把铁屑用于印染废水的处理,之后该方法被广泛应用于石化、造纸、化纤、皮革及制药等有毒难降解工业废水的预处理^[1-15]. 通常铁屑中包含了极小的碳化铁颗粒,碳化铁比铁的腐蚀趋势低,因此,当铸铁浸入水中时就构成了成千上万个细小的微电池,纯铁成为阳极,碳化铁及杂质则成为阴极,发生电极反应,形成了微观电池;当体系中有活性炭等宏观阴极材料存在时,铁屑与活性炭之间形成宏观电池. 铁碳微电解的基本电极反应如下.

阳极(氧化):

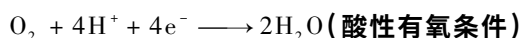


$$E^\theta(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.044\text{V}$$

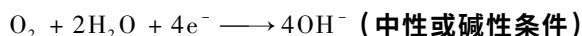
阴极(还原):



$$E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$$



$$E^\theta(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 1.23\text{V}$$



$$E^\theta(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40\text{V}$$

微电解阳极反应产生的自由基及氧化物能够高效地氧化分解废水中的有机污染物. 同时,微电解反应产生的新生态的 Fe^{2+} 和自由氢基 $[\text{H}]$ 等具有较强还原能力,能够高效地还原分解废水中的有机污染物^[2]. 除了电化学作用外,微电解所产生的

$\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状物能够通过吸附和共沉等物理作用去除废水中部分有机污染物^[3]. 研究表明铁碳微电解是一种经济高效的废水预处理技术^[6,17].

ABS 凝聚干燥工段废水的水量最大,且以溶解性污染物为主,为该厂废水治理的重点. 因此,选择该工段废水作为重点研究对象,采用铁碳微电解进行预处理,分析了铁碳微电解对该废水中有毒难降解有机污染物的分解转化能力及其可生化性的提高.

1 材料与方法

1.1 实验仪器和化学试剂

实验仪器:CTL-12 型化学需氧量速测仪(承德市华通环保有限公司);OxiTop IS 12 自动 BOD 分析仪(WTW,德国);TOC-V_{CPH} 总有机碳测定仪(岛津,日本);UV-1700 紫外可见分光光度计(岛津,日本);BX-51 光学显微镜(奥林巴斯,日本).

化学试剂:粒径为 5~8 mm 的铁屑(北京巩义明建科技有限公司);粒径为 3~5 mm 的煤质颗粒状活性炭(北京巩义明建科技有限公司);本实验中所用到的其他试剂均为分析纯或者色谱纯.

1.2 废水的水质特征

本实验用水为国内北方某石化厂 ABS 树脂生产车间凝聚干燥工段酸洗废水,该区的废水为连续排放,水量平均约为 57 m³/h,其常规水质指标如表 1 所示.

表 1 ABS 树脂废水水质

Table 1 Quality of ABS resin water

COD/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /COD	TOC/mg·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	pH 值
1 069.5	343.0	0.32	397.3	90.8	14.1	125.0	2.6

1.3 实验装置

如图 1 所示,铁碳微电解系统主要是由进水池和圆柱状($\phi 10\text{ cm} \times 50\text{ cm}$)铁碳反应池组成. 所填充的铁碳体积比为 1:1,铁碳颗粒在柱状反应器中的高度为 40 cm.

1.4 实验方法

铁碳微电解主要通过活性炭的吸附作用和电化学的氧化还原作用分解转化废水中的有机污染物. 因此,为了研究铁碳微电解的电解作用,设 2 个对照实验:①活性炭对照实验,②铁屑对照实验. 为了研究不同 pH 值的进水对铁碳微电解处理效果的影响,采用 5 mol/L 的氢氧化钠溶液把 ABS 废水的 pH 值分别调节为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 及 8.0,然后进

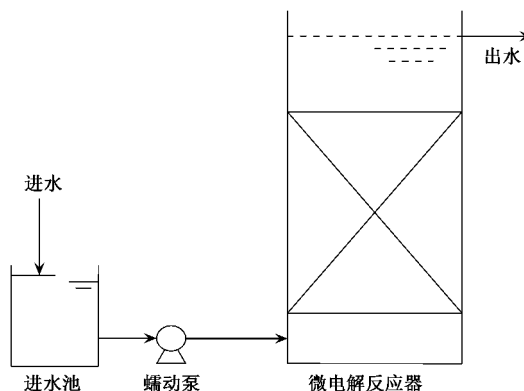


图 1 铁碳微电解实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the micro-electrolysis reactor

行铁碳微电解实验,而其他实验条件均一致.铁碳微电解系统中的铁碳体积比为 1:1,对照实验所用的铁和碳的体积与铁碳微电解的使用量保持一致.对照实验的进水 pH 值均为 4.0.所有反应器均连续运行 30 d,且水力停留时间为 2 h,每天取样 1 次,进行 TOC、COD 及 BOD₅ 测试.系统稳定之后,采用紫外可见光谱检测分析各个反应器出水.

1.5 分析方法

COD 测定采用重铬酸钾法;BOD₅ 测定采用稀释接种法;TOC 的测定采用 TOC-V_{CPH} 测定仪(日本,岛津);pH 值采用电极法测定.

2 结果与讨论

2.1 进水 pH 值对铁碳微电解去除有机污染物的影响

图 2 为不同进水 pH 值条件的 6 个铁碳微电解系统及 2 个对照实验的出水 TOC 去除率随运行时间的变化.可以看出活性炭对照实验出水的 TOC 去除率在最初的 15 d 逐渐降低至 20.95%,然后一直保持在 20% 左右.这说明在运行的前期活性炭主要以物理吸附作用去除 ABS 树脂生产废水中的有机污染物,但是随着运行时间的增加,活性炭逐渐吸附饱和,导致其对废水 TOC 的去除率逐渐降低.在连续运行一段时间后活性炭对照实验中出现了大量的丝状微生物(如图 3),在酸性厌氧条件下驯化出来的丝状微生物可能对 ABS 树脂生产废水中的芳香类化合物有一定的降解能力^[8, 19],从而使活性炭对照实验在后期一直保持约 20% 的 TOC 去除率.而在铁碳微电解和铁的对照实验中均未发现类似的丝状微生物,这可能是铁碳的电化学作用和亚铁离子抑制了微生物的生长.在连续运行的 30 d 中,铁对照实验的出水 TOC 去除率一直维持在 10% 左右,这说明实验中所使用的铁屑对 ABS 树脂生产废水没有物理吸附作用,仅能通过其自身的微观电池反应分解转化废水中的部分有机污染物.不同进水 pH 值条件下,各个铁碳微电解反应器出水 TOC 去除率在运行的 30 d 中均一直保持在 40% ~ 60% 之间.这说明进水 pH 值对铁碳微电解反应器去除有机污染物的影响较小.在连续稳定运行 15 d 以后,铁碳微电解出水的 TOC 去除率远高于活性炭对照实验,则说明铁碳微电解系统中确实存在电化学氧化还原作用,且废水中有机污染物的降解转化主要依赖于铁碳表面之间的宏观电化学作用,而活性炭仅具有物理吸附作用.铁碳微电解系统对废水中有机污染物

的去除率约为铁对照实验的 4 倍,则说明铁屑和活性炭表面之间的宏观电池反应在有机污染物去除的过程中占主导作用.

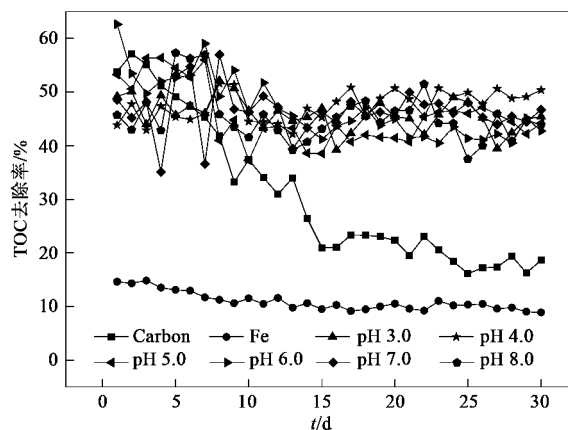


图 2 进水 pH 值对废水 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effect of influent pH value on TOC removal efficiency

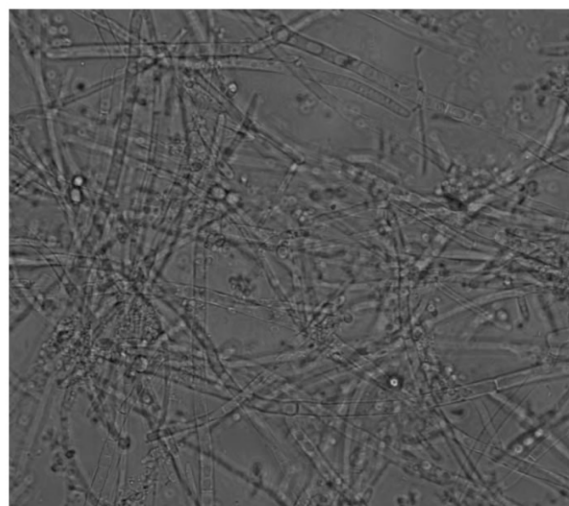


图 3 活性炭对照实验中丝状微生物的光学显微镜照片(400 ×)

Fig. 3 Optical micrographs of filamentous microorganisms in the control experiment of carbon (400 ×)

2.2 UV-vis 分析

如图 4 所示,在 190 ~ 200 nm 之间的紫外吸收主要为废水中有机腈类和芳香类化合物的特征吸收峰^[20].不同 pH 值进水条件下,铁炭微电解处理出水的紫外吸收强度发生不同的变化,吸收强度的排序为:原水 > 铁对照实验 > 活性炭对照实验 > pH 7.0 > pH 8.0 > pH 6.0 > pH 5.0 > pH 3.0 > pH 4.0.可以看出 190 ~ 200 nm 之间的紫外吸收,铁对照实验出水的紫外吸收强度仅有略微的减弱;活性炭对照实验出水的紫外吸收强度有较大的减弱,但是其

紫外吸收强度仍比铁碳微电解出水高. 这主要是活性炭对照实验中的丝状微生物仅对芳香类化合物有降解能力而不具备降解有机腈类物质的能力, 而铁碳微电解对有机腈类和芳香类化合物均有高效的降解能力. 在进水偏酸性的条件下铁碳微电解系统对该废水的处理效果相对更好一些, 其中在 $\text{pH} = 4.0$ 的进水条件下铁碳微电解系统对有机腈类物质和芳香类化合物的分解效果最好, 但是总体上不同 pH 值的进水条件对污染物去除的影响相对较小. 在 $219 \sim 240 \text{ nm}$ 之间的紫外吸收主要为废水中芳香类化合物的特征吸收峰^[20], 各个反应器处理出水的紫外吸收强度的排列顺序为: 原水 > 铁对照实验 > $\text{pH} 7.0 > \text{pH} 8.0 > \text{pH} 6.0 > \text{pH} 3.0 \sim 5.0 >$ 活性炭对照实验. 总体上不同进水 pH 值条件的铁碳微电解系统均能有效的分解转化废水中的芳香类化合物, 其中进水 pH 值为 $3.0 \sim 5.0$ 的条件下对芳香类化合物的去除效果最好. 活性炭对照实验能够高效地分解废水中的芳香类化合物, 主要是因为丝状微生物的存在, 文献报道白腐真菌等丝状菌能够高效地分解芳香类化合物^[18, 19]. 活性炭对照实验出水在 $219 \sim 240 \text{ nm}$ 之间的吸收峰强度明显低于铁碳微电解, 这可能是铁碳微电解分解转化废水中的芳香类化合物过程中产生了在相同位置具有紫外吸收的苯甲酸类中间产物, 而丝状微生物可能直接破坏芳香类化合物的苯环而生成紫外吸收能力弱的羧酸类小分子有机物. 铁对照实验基本不能够分解废水中的芳香类化合物, 则说明铁内部的微观电池反应对芳香类化合物的降解能力有限. 铁碳微电解系统中并未出现具有降解芳香类化合物能力的丝状微生物, 但是其处理出水在 $219 \sim 240 \text{ nm}$ 之间的吸收峰强度有明显的降低, 则说明铁碳微电解系统中铁碳表面之间的宏观电池反应能够高效地分解转化废水中的芳香类化合物.

进水 pH 值为 4.0 条件下, 铁碳微电解系统的处理效率最高, 在进水偏酸性的条件下铁碳微电解系统对该废水的处理效果相对更好一些, 但是总体上不同的 pH 值进水条件对铁碳微电解系统去除废水中有机污染物的影响相对较小. 铁碳微电解系统主要依靠铁碳表面之间的宏观电池反应分解转化废水中的有机污染物; 活性炭对照实验主要依靠自然驯化而成的丝状微生物对废水中芳香类化合物有较高的去除效率; 铁对照实验对该废水中有机污染物的降解转化效率低.

2.3 不同进水 pH 值对废水可生化性提高的影响

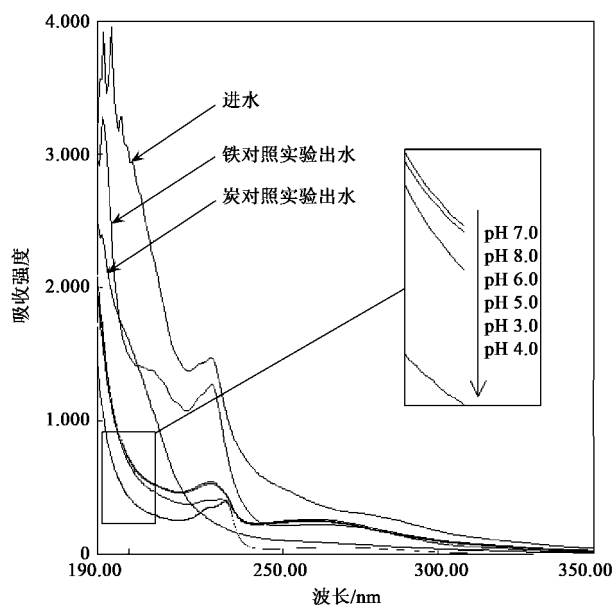


图4 铁碳微电解和对照实验出水的紫外可见光谱图

Fig.4 UV-vis spectra of the effluent of microelectrolysis and control

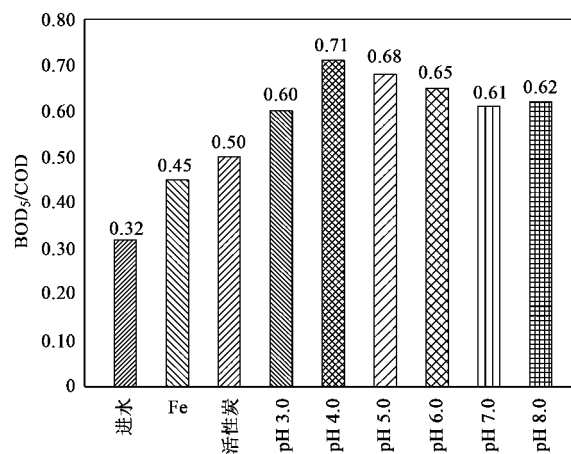


图5 处理出水及其进水的 BOD_5/COD 值

Fig.5 Ratios of BOD_5/COD for influent and effluent

如图5所示, ABS 凝聚干燥工段废水的 BOD_5/COD 值为 0.32 , 经过铁碳微电解系统处理之后其 BOD_5/COD 值均提高到 0.6 以上, 其中进水 pH 值为 4.0 的铁碳微电解处理出水的 BOD_5/COD 值最高, 达到了 0.71 . 这说明铁碳微电解系统能有效地分解转化废水中有毒难降解有机污染物, 从而提高废水的可生化性. 铁对照实验出水的 BOD_5/COD 值仅提高到 0.45 , 这说明铁屑的微观电池反应对废水中的有毒难降解有机物的分解转化能力有限; 活性炭对照实验 BOD_5/COD 值的提高主要是依靠丝状微生物分解转化废水中芳香类化合物. 然而铁碳微

电解系统中不存在丝状微生物,那么铁碳微电解系统主要依靠铁碳表面之间的宏观电池反应分解转化废水中有毒难降解有机物,从而提高废水的可生化性。

3 结论

(1)铁碳微电解系统主要依靠铁碳表面之间的宏观电池反应作用分解转化 ABS 废水中的芳香类和有机腈类等有毒难降解有机污染物,处理后废水的 BOD_5/COD 值由 0.32 提高到 0.6 以上,极大地提高了废水的可生化性。

(2)不同 pH 值进水条件下,铁碳微电解处理出水的 TOC 去除率均在 40% ~ 60% 之间,即进水 pH 值条件对 TOC 去除率的影响相对较小。

(3)在进水 pH 值为 4.0 的条件下,微电解处理出水的 BOD_5/COD 值最高,达到 0.71,并且紫外可见光谱分析结果表明,进水 pH 值为 4.0 的条件下微电解系统对废水中有机污染物的分解转化效率最高。因此,铁碳微电解系统的最佳进水 pH 值为 4.0。

参考文献:

- [1] 钱伯章. 我国 ABS 树脂发展概况 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(5): 7-8.
- [2] 徐发部, 韩强. ABS 树脂国内外市场状况及前景分析 [J]. 塑料工业, 2006, 34: 13-25.
- [3] 林志勇, 张欣颖, 付愉, 等. ABS 树脂国内市场回顾与展望 [J]. 弹性体, 2007, 17(2): 81-84.
- [4] 王彬. ABS 树脂生产工艺现状及发展趋势 [J]. 炼油与化工, 2008, 19(2): 11-14.
- [5] 陆书来, 罗丽宏, 何琳. ABS 树脂技术概况和发展趋势 [J]. 化工科技, 2003, 11(5): 55-59.
- [6] 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): 91-92.
- [7] 赵东风, 刘发强, 蒋文庆, 等. 我国 ABS 树脂工业废水治理技术综述 [J]. 油气田环境保护, 2003, 13(2): 8-10.
- [8] 薛慧峰, 赵家林, 赵旭涛, 等. ABS 树脂生产废水里的有机物的定性分析 [A]. 见: 甘肃省化学会色谱专业委员会. 首届中国中西部地区色谱学术交流会暨仪器展览会论文集 [C]. 广州: 分析测试学报, 2006. 63-67.
- [9] Chang J S, Chang C Y. Long-term operation of submerged membrane bioreactor for the treatment of high strength acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) wastewater: effect of hydraulic retention time [J]. Desalination, 2005, 191: 45-51.
- [10] Chang C Y, Chang J S. Quantification of air stripping and biodegradation of organic removal in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) industry wastewater during submerged membrane bioreactor operation [J]. Desalination, 2005, 191: 162-168.
- [11] Cheng H F, Xu W P, Liu J L, et al. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2): 385-392.
- [12] Li F, Ni J R, Wu Y J, et al. Treatment of bromoamine acid wastewater using combined process of micro-electrolysis and biological aerobic filter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1204-1210.
- [13] Jin Y, Zhang Y, Li W. Experimental study on micro-electrolysis technology for pharmaceutical wastewater treatment [J]. Journal of Zhejiang University Science, 2002, 3(4): 401-404.
- [14] 潘碌亭, 吴锦峰, 王键, 等. 铁炭微电解-水解酸化-接触氧化法处理有机硅废水的研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(3): 595-598.
- [15] 张瑶, 胡翔, 李春喜, 等. 铁炭微电解法降解 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [J]. 环境化学, 2010, 29(1): 92-95.
- [16] Jin Y Z, Zhang Y F, Li W. Micro-electrolysis technology for industrial wastewater treatment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, 15(3): 334-338.
- [17] 郑婧, 赫俊国. 铁碳微电解工艺预处理高质量浓度酒精废液 [J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2009, 25(6): 677-680.
- [18] 周成, 文湘华. 非灭菌条件下酸性蓝 45 在白腐真菌反应器中的降解特性 [J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1797-1801.
- [19] Couto S R, Rosales E, Sanroman M A. Decolourization of synthetic dyes by *Trametes hirsute* expanded-bed reactors [J]. Chemosphere, 2006, 62: 1558-1563.
- [20] 朱淮武. 有机分子结构波谱解析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 6-26.