

# 絮凝法处理橡胶促进剂 CBS 废水的研究

丁军委\*, 兰倩

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 采用絮凝法对橡胶促进剂 CBS 废水进行絮凝实验, 考察了絮凝剂的选择、PAC 质量浓度、pH、沉降时间以及温度对絮凝效果的影响, 确定了利用 PAC 处理废水的最佳絮凝条件。结果表明, PAC 质量浓度为 1.2 g/L, pH 为 4、温度为 40℃ 时, COD 去除率可达 70%。在最佳条件下, PAC 与 PAM 复合絮凝剂处理橡胶促进剂 CBS 废水是可行的, COD 去除率明显优于使用单一絮凝剂。在光学显微镜下观察发现, PAC 絮凝形成的絮体与复合絮凝剂形成的絮体形态不同, 因此复合絮凝剂的絮凝效果优于单一絮凝剂。当 PAM 质量浓度为 6 mg/L 时, 沉降时间缩短为 15 min, 静沉比降至 4:92, COD 去除率可高达 82% 以上, 有效地解决了 CBS 废水难以生物降解的难题。

**关键词:** 废水处理; COD 去除率; 絮凝; 复合絮凝剂

**中图分类号:** X7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)12-0162-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.036

## Treating wastewater from rubber accelerator CBS production by flocculation process

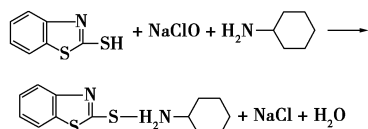
DING Jun-wei\*, LAN Qian

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Flocculation experiments are performed on wastewater from rubber accelerator CBS production. Influences of the selection of flocculants, polyaluminum chloride (PAC) dosage, pH value, sedimentation time and temperature on the flocculation effect are investigated. The optimum flocculation conditions for wastewater treatment by PAC are confirmed as follows: 1.2 g·L<sup>-1</sup> for mass concentration of PAC, PH = 4 and temperature at 40°C. Under the optimum flocculation conditions, COD removal rate can reach 70%. The treatment of wastewater from rubber accelerator CBS by PAC/PAM composite flocculant is studied under the optimum conditions, which exhibits a significant better removal rate of COD than that by using single flocculant. It is found under an optical microscope that the form of floc formed by PAC flocculation is different from that of floc formed by composite flocculant. It is verified that the flocculation effect by composite flocculant is better than that by single flocculant. The sedimentation time is shortened to 15 min, sedimentation ratio drops to 4:92 and the removal rate of COD can exceed 82% when the mass content of PAM is 6 mg·L<sup>-1</sup>. It overcomes effectively the difficulty in CBS wastewater biodegradation.

**Key words:** wastewater treatment; COD removal rate; flocculation; compound flocculant

促进剂 CBS 是一种后效性橡胶促进剂, 由促进剂 M 与环己胺水溶液混合后, 搅拌着滴加次氯酸钠, 发生氧化反应得到, 反应式如下:



反应生成半成品之后再行过滤、水洗、干燥而得到成品。生产废水主要来自于水洗工序和过滤程序, 盐分含量高、废水 COD 浓度高、含多种杂环有机物、成分复杂、难以生物降解, 生化处理该废水不可行<sup>[1]</sup>。絮凝沉淀法是在废水中添加无机絮凝剂或有机高分子絮凝剂配制成的水溶液, 便会产生压缩双电层, 使废水中的悬浮微粒高分子失去稳定性, 胶粒相互凝聚使微粒增大, 形成的絮凝体、矾花絮凝体长大到一定体积后即在重力作用下脱离水相沉淀, 从而去除废水中的大量悬浮物, 达到降低废水

COD 的要求<sup>[2]</sup>。无机高分子絮凝剂包含聚合氯化铝、聚合氯化铝铁、聚合硫酸铁, 具有价格低廉、除浊效率高、脱色能力强、温度适应范围宽、絮体形成速度快、pH 适应范围宽等优点, 但是形成的絮体小、用量大、残留物浓度高等缺点<sup>[3-4]</sup>。有机高分子絮凝剂主要有聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠, 具有分子质量高、用量少和形成的絮体大沉降速度快的优点, 但是价格高、难以降解等缺点限制了其使用的领域<sup>[5]</sup>。因此单一的絮凝剂应用于高浓度有机废水效果并不十分理想, 复合絮凝剂的使用得到了广泛的关注。吴云<sup>[6]</sup>将三乙烯四胺与氢氧化钾进行复配, 筛选得到一种适用于废液压油絮凝脱色的复配型絮凝剂, 实验结果证实无机-有机絮凝剂复合使用的效果优于两者单独使用的效果。张秀丽<sup>[7]</sup>利用聚合氯化铝和聚丙烯酰胺复配处理造纸废水, 使得 COD 降低到 400 mg/L。林亲铁<sup>[8]</sup>以硫酸铁、硅酸钠、硼砂和聚丙烯酰胺为主要原料, 制备了无机-有机复合絮

收稿日期: 2018-04-03; 修回日期: 2018-10-09

作者简介: 丁军委(1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, djwmsfc@126.com。

凝剂,对印染废水进行絮凝处理,实验结果表明,絮凝效果明显优于聚合硅酸硫酸铁。针对处理橡胶促进剂 CBS 废水,笔者筛选出一种最优的复合絮凝剂,通过 PAC 和 PAM 复合絮凝处理 CBS 废水。

## 1 材料与方法

### 1.1 废水来源及指标

选取某企业生产橡胶促进剂 CBS 产生的废水,废水指标:化学需氧量(COD)为 23 000~26 000 mg/L, pH=10.5~11.5,含盐质量分数为 7%~9%。

### 1.2 主要仪器与试剂

ZR4-6 型混凝试验搅拌机(六联)、HH-6 型 COD 快速测定仪,江苏江分电分析仪器有限公司生产;PHS-3C 精密 pH 计,上海雷韵试验仪器制造有限公司生产;光学显微镜,上海米厘特精密仪器有限公司生产。

聚氯化铝、聚丙烯酰胺、硫酸铁、聚合氯化铝铁,盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,正业试剂有限公司生产。

### 1.3 实验方法

将聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁配制成 10% 的水溶液,待用。将聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠配成 0.1% 的水溶液,待用。在单口烧瓶中加入待处理 CBS 废水,控制搅拌转速 300 r/min 并搅拌 1 min;再加入一定量的絮凝剂,保持 150 r/min 搅拌 2 min,进行絮凝沉降实验。之后将溶液倒入量筒,沉降一定时间,直至静沉比不发生变化,记录静沉比,取上清液测 COD。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 不同絮凝剂对废水的作用效果

取 6 个单口烧瓶,各加 100 mL CBS 废水,调至酸性,分别加入适量的 5 种絮凝剂进行絮凝实验,沉降 1 h 后记录静沉比,结果如表 1 所示,计算 COD 去除率,结果如表 2 所示。

表 1 絮凝剂种类与静沉比的关系

絮凝剂	聚合氯化铝	聚丙烯酸钠	聚丙烯酰胺	聚合氯化铝铁	聚合硫酸铁
静沉比	14:84	60:37	20:76	16:81	21:72

表 2 絮凝剂种类与 COD 去除率的关系

絮凝剂	聚合氯化铝	聚丙烯酸钠	聚丙烯酰胺	聚合氯化铝铁	聚合硫酸铁
COD 去除率/%	46	14	19	37	28

由表 1 可以看出,聚合氯化铝铁、聚合氯化铝的沉降效果相对较好,静沉比比较小,澄清度高。由表 2 可以看出,在酸性条件下,聚合氯化铝的 COD 去除率最高可达 45%,通过用铝和铁盐等无机盐混凝减少并中和悬浮颗粒表面电荷。絮凝在水生环境中也起着重要的作用,使聚集的絮凝体在聚合物存在的情况下形成大型团聚体。并且聚合氯化铝能在较宽的 pH 范围内形成絮体,达到絮凝效果<sup>[9]</sup>。

### 2.2 pH 对 COD 去除率的影响

取 5 个单口烧瓶,各加入 100 mL CBS 废水,调节 pH,控制其他条件不变,各加入相同量的聚合氯化铝进行实验,测定 COD 值,结果如图 1 所示。

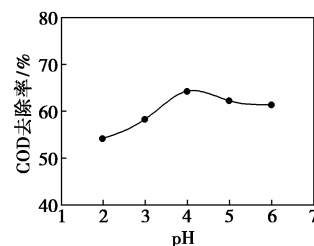


图 1 水样 pH 与 COD 去除率的关系

由图 1 可以看出,COD 的去除率随着 pH 的增大而逐渐升高,pH 为 4 时 COD 去除率最高,达 64.11%;在 pH 大于 4 后,COD 的去除率降低。这是因为 CBS 废水含有大量酸性有机物,在酸性条件下,大量有机物会变成固态而析出,所以尽量保持酸性环境下絮凝,因此,确定絮凝的最佳 pH 为 4。

### 2.3 絮凝剂投加量对 COD 去除率的影响

取 5 个单口烧瓶,各加入 100 mL CBS 废水,调节 pH 为 4,控制其他条件不变,各加入不同质量浓度的聚合氯化铝进行实验,测定 COD 值,结果如图 2 所示。

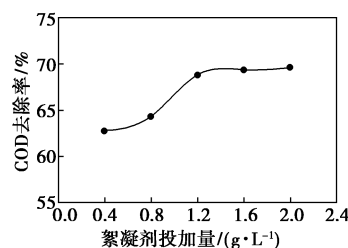


图 2 絮凝剂质量浓度与 COD 去除率的关系

由图 2 可以看出,随着聚合氯化铝质量浓度的增大,COD 的去除率逐渐增大;但聚合氯化铝的质量浓度继续增加时,COD 去除率增加的幅度反而变小,考虑到经济因素,确定聚合氯化铝的最佳质量浓度为 1.2 g/L。

### 2.4 温度对 COD 去除率的影响

取 5 个单口烧瓶,各加入 200 mL CBS 废水,调节 pH 为 4,加入 1.2 g 聚合氯化铝进行实验,测定不同温度下的 COD 值,结果如图 3 所示。

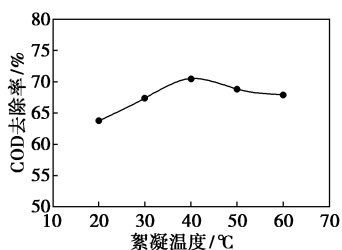


图 3 温度对 COD 去除率的关系

由图 3 可以看出,温度对絮凝效果的影响显著,反应温度为 40℃ 时,絮凝效果最好,COD 去除率可达 70.45%;温度过高或过低,COD 的去除率均呈下降趋势。这是由于在低温情况下,絮凝剂溶解缓慢,形成絮状物的速度降低,并且絮凝物小,不易聚集,澄清度差;而高温状态下,絮凝物细小,不易形成沉淀。

### 2.5 聚合氯化铝和聚丙烯酰胺的复配<sup>[10]</sup>

取 5 个单口烧瓶,各加入 200 mL CBS 废水,调节 pH 为 4,反应温度为 40℃,加入 1.2 g/L PAC 后分别加入不同质量浓度的 PAM 进行实验,测定 COD 值,结果如图 4 所示。沉降时间与 COD 去除率及静沉比的关系分别如图 5、表 3 所示。

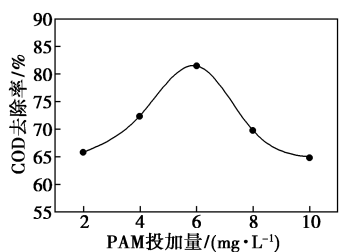


图 4 复合絮凝剂中 PAM 质量浓度与 COD 去除率的关系

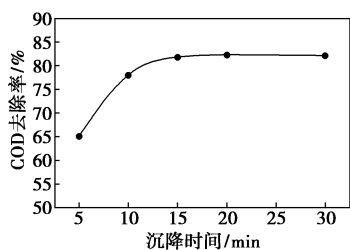


图 5 沉降时间与 COD 去除率的关系

表 3 沉降时间与静沉比的关系

沉降时间/min	5	10	15	20	30
静沉比	21:75	8:88	4:92	4:92	4:92

由图 4 可以看出,投加 PAM 6 mg/L 时,COD 高达 82.34%,但随着 PAM 投加量的增加,COD 的去除率反而呈下降趋势。由图 5 和表 3 可以看出,沉降时间在 15 min 时就沉淀完全,静沉比也达到稳定。废水中加入 PAC,由于电中和作用产生细小的矾花,再加入 PAM,由于其分子链中含有大量极性基团,通过吸附悬浮在水中的固体颗粒,使微粒间发生架桥作用或者电中和,使细小的矾花凝聚形成大的絮凝物。矾花体积增大易于快速下沉,使得沉淀完全所需的时间缩短,絮凝效果明显。但是 PAM 投加量不宜过多,因为 PAM 为有机物,能溶于水,投料过多,会使有机物含量增多<sup>[11]</sup>。

### 2.6 不同絮凝剂作用下絮体的光学显微镜特征

不同絮凝剂作用下絮体的光学显微镜图如图 6 所示。

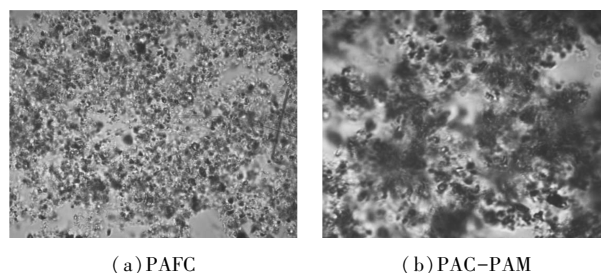


图 6 不同絮凝剂作用下絮体的光学显微镜图

由图 6 可以看出,投加无机絮凝剂 PAC 后,絮体体积小,形成大量的絮体,形态比较平稳。这是因为 PAC 发挥了电中和及架桥的作用。再投加有机高分子絮凝剂 PAM 后,由于 PAM 可以中和颗粒表面的负电荷,减少污泥颗粒间的排斥作用,又有较好的吸附架桥功能,可使已脱稳的凝聚颗粒迅速形成大的絮体,故絮体呈现出不同特点的聚集形态,同时絮体具有起伏不平的链网状结构,所形成的絮体是比表面较大的复杂形体,所以复合絮凝剂 PAC-PAM 具有较好的脱水性能<sup>[12]</sup>。

## 3 结论

(1) PAC-PAM 复合絮凝处理 NS 废水的效果明显,解决了 CBS 废水难以生物降解的难题

(2) PAC-PAM 复合絮凝处理 NS 废水的最佳条件为: pH 为 4,温度为 40℃,PAC 投加量为 1.2 g/L,PAM 投加量为 6 mg/L,此时,COD 去除率可达 80% 以上,明显优于单独使用 PAC。

(3) PAC-PAM 作为一种新型的高效复合絮凝剂,充分发挥了无机、有机絮凝剂的协同作用,既可

(下转第 166 页)

果,但大部分释氧材料制备过程复杂、成本较高,很难进行实际工程运用。所以研制一种低成本、工程应用性强且具有良好释氧效果的缓释氧材料,不仅有利于消除黑臭水体,更有利于改善河道生态环境,提升水体自净能力,保障水生态环境安全。

笔者以过氧化钙为氧源,火山渣为填充材料,聚乙烯醇为包埋剂制备缓释氧材料(简称为 ORC),并在实验室内验证了其可行性,为治理黑臭水体提供了一种高效可行的方式。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料及药品

火山渣(取自吉林省长春市,所用火山渣粒径为 60 目,由原始粒径研磨过筛得到)、过氧化钙(麦克林,AR)、聚乙烯醇(1 750±50)(国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 实验仪器及试剂

SP-721E 型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司生产;QUANTA FEG 450 扫描电镜,FEI 公司生产;dzs-706 型雷磁多参数分析仪;HH-4 数显恒温水浴锅,金坛西城新瑞仪器厂生产;电子天平 AL204,梅特勒-托利多仪器上海有限公司生产;79-1 磁力加热搅拌器,金坛市江南仪器厂生产。

## 2 实验与分析方法

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 包埋剂的制备

向烧杯中加入 97 mL 加热煮沸的去离子水后,加入 3 g 聚乙烯醇搅拌至溶解,冷却至室温,得到

3%的聚乙烯醇包埋剂溶液,于 4℃ 冰箱保存。

#### 2.1.2 ORC 的制备

在烧杯中加入质量比为 1:1 的  $\text{CaO}_2$  与火山渣混合物,并加入包埋剂至混合物呈湿润状,均匀搅拌后移至模具中压制成型,于 60℃ 鼓风干燥箱中干燥,得到包埋型释氧剂。

#### 2.1.3 ORC 清水实验

反应器直径为 10 cm,高为 15 cm。将 1 L 经过煮沸杀菌放凉的蒸馏水注入反应器,并设搅拌子,用密封塞密闭。向反应器中鼓入氮气,吹脱出水中及反应器中的氧。当 DO 降至 0 mg/L 并稳定 0.5 h 后,向反应器内加入 ORC 做实验组。并在另一反应器中加入与 ORC 中等质量的火山渣做对比实验,搅拌转速为 100 r/min,测定溶解氧、pH 的变化情况。

#### 2.1.4 黑臭水体实验

所用底泥和水样取自吉林省长春市新凯河,实验采用直径为 10 cm、高为 15 cm 的反应器,填充入 2 cm 厚的底泥、2 L 水样,并用密封塞密闭,静置 3 d。共设置 4 组反应器,投药情况如表 1 所示。由于取样点为生活污水排污口附近,水质差异较大,各反应器水质情况如表 2 所示。

表 1 黑臭水体实验反应器投药情况

编号	名称	质量/g	说明
反应器 1	空白	0	
反应器 2	包埋型火山渣	1.52	由 3% PVA 包埋 60 目火山渣得到
反应器 3	ORC	3.04	混合 $\text{CaO}_2$ 与火山渣,并通过 3% PVA 包埋得到
反应器 4	ORC	6.08	混合 $\text{CaO}_2$ 与火山渣,并通过 3% PVA 包埋得到

(上接第 164 页)

降低生产成本,又可提高废水的处理效果,是一种具有应用价值的无机-有机复合絮凝剂。

(4) PAC-PAM 可在处理促进剂 CBS 废水时使用,既满足环保的要求,又保证了经济效益

### 参考文献

- [1] 王力友. 橡胶助剂 CBS 废水处理的试验研究[J]. 化学工程师, 2003, 1: 32-34.
- [2] 倪岩, 李玉文. 水处理有机絮凝剂中合成有机高分子絮凝剂的研究与发展[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, 13: 94-96.
- [3] 万俐, 赵君凤, 付永胜, 等. 不同絮凝剂对活性污泥特性及除污效能的影响研究[J]. 环境工程, 2017, 35(2): 49-52, 58.
- [4] Wang Yan, Gao Baoyu, Yue Qinyan, et al. The characterization and flocculation efficiency of composite flocculant iron salts-polydimethylallylammonium chloride [J]. Chemical Engineering Journal,

2007, 142(2): 175-181.

- [5] 邓金梅, 罗序燕, 祝婷, 等. 聚丙烯酰胺类复合絮凝剂对金属离子吸附的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 19-21.
- [6] 吴云, 董玉, 张贤明. 有机-无机絮凝剂复配及对废液压油脱色[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2489-2494.
- [7] 张秀丽, 周凤山, 孙文秀. 聚合氯化铝和聚丙烯酰胺复合絮凝剂处理造纸废水[J]. 工业水处理, 2005, (8): 36-38.
- [8] 林亲铁, 张淑娟, 徐文彬. 无机-有机复合絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 环境科学与技术, 2007, (9): 18-20, 116.
- [9] 郑怀礼, 高亚丽, 蔡璐微, 等. 聚合氯化铝絮凝剂研究与发展状况[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 1-5.
- [10] 倪岩, 李玉文. 水处理有机絮凝剂中合成有机高分子絮凝剂的研究与发展[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, (13): 94-96.
- [11] 周春琼, 邓先和, 刘海敏. 无机-有机高分子复合絮凝剂研究与应用[J]. 化工进展, 2004, (12): 1277-1284.
- [12] Khai Em Lee, Tjoon Tow Teng, Norhashimah Morad, et al. Flocculation activity of novel ferric chloride-polyacrylamide ( $\text{FeCl}_3$ -PAM) hybrid polymer[J]. Desalination, 2011, 266(1): 108-113. ■