

再生胶废水的处理工艺试验研究

王延华¹, 李晓梅², 孙珮石¹

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南师范大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 对再生胶废水的处理工艺进行了实验室小试研究, 通过比较吸附剂、混凝剂和氧化剂的净化性能, 最终确定最佳处理工艺为煤渣处理工艺. 把该工艺流程应用于工业试验, 取得了预期的效果, 其处理出水 COD_{Cr} 浓度最低为 49.9 mg/L, COD_{Cr} 去除率最高为 99.33%, 已达到国家污水排放一级标准.

关键词: 再生胶脱硫废气洗涤废水; 煤渣; COD_{Cr}

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)05-0104-04

Experiment on Treating Wastewater of the Rubber - Regeneration

WANG Yan-hua¹, LI Xiao-mei², SUN Pei-shi¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Normal University, Kunming 650093, China)

Abstract: Through experimental study on treating the wastewater of rubber - regeneration in the lab, a comparison is made on the purification efficiency of adsorbent, coagulant and oxidant. Finally, the best technological process is determined. That is coal slay filtration method, which gains the expected results by being applied to the factory. The lowest COD_{Cr} of outlet water is up to 49.9 mg/L and the highest removal efficiency of COD_{Cr} is 99.33%, which has met the first level of China National Discharge Standard of Sewage.

Key words: wastewater of rubber - regeneration; coal slay; COD_{Cr}

0 引言

我国是世界上再生胶产量最大的国家^[1]. 据了解, 全国橡胶再生行业共有约 800 多家大中小型企业, 其中大多数企业都存在不同程度的废气和废水的污染治理问题. 本项目课题组在应用生物法净化技术处理再生胶行业脱硫废气的工程实践中发现, 由于脱硫罐运行中通常会采用锅炉蒸汽进行部分加热增压, 因此出胶排气时会有许多水蒸汽冷凝成水后, 积累在气袋储气器的水槽中. 虽然水槽中的废气洗涤冷却废水可以返回脱硫罐使用, 但仍有部分剩余, 必须定期进行净化处理后外排或循环利用^[4].

为了解决再生胶脱硫废气洗涤冷却废水的污染治理问题, 本研究通过实验室小试及工业应用试验, 对上述废水进行了净化处理技术研究.

1 实验室小试研究

1.1 废水来源和水质状况

废水系由该再生胶厂生物法废气净化系统的气袋储气器水槽所排出的脱硫废气洗涤冷却废水^[4], 外观为淡棕乳白色, 浑浊且有煤焦油气味, 其中 pH = 9 ~ 10, COD_{Cr} = 4 000 ~ 6 000 mg/L, 石油类含量 130 ~ 150 mg/L. 排放量 1.2 ~ 1.6 t/d.

1.2 净化处理方法的研究

1.2.1 吸附剂的净化性能研究

收稿日期: 2003-09-16.

第一作者简介: 王延华(1978~), 女, 硕士研究生. 主要研究方向: 工业废水的净化处理新技术.

1.2.1.1 吸附剂的选择与作用

本研究选择胶粉和煤渣作为吸附剂,进行再生胶废气洗涤冷却废水的处理实验研究。

再生胶的生产过程一般分为破碎、再生(脱硫)和精炼。本研究从工厂实际出发,考虑利用胶粉对废水中化学物质的吸附和吸收性能^[1],对废水进行净化处理。而在污水处理中,煤渣作为一种吸附剂,应用范围广泛。从目前报道的研究成果看,煤渣对生活污水、印染废水、造纸废水、电镀废水、含酚、含铬、含氟等废水均有较好的处理效果。这是因为煤渣含有多孔有机玻璃体、多孔碳粒,因而它的表面积较大。同时,它还具有一定的活性基团,这就使其具有较强的吸附净化能力,可作为污水处理的吸附净化材料。它对 COD_{Cr} 污染物的吸附净化主要受渣水比、煤渣粒度、温度、时间等因素的影响^[3]。

1.2.1.2 实验工艺流程与实验结果分析

过滤处理的工艺流程如图 1 所示。本试验主要考察吸附剂的用量对 COD_{Cr} 去除率的影响。

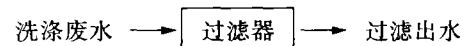


图1 吸附处理实验工艺流程
Fig.1 Technical Flow chart
adsorption treatment test

以胶粉作吸附剂,按正交试验表 $L_9(3^4)$ 安排实验^[2]。以出水

COD_{Cr} 浓度为考核指标,选择胶粉用量、废水循环次数和停留时间为三个因素,对每个因素取三个水平。煤渣作吸附剂时,主要考查煤渣用量与出水 COD_{Cr} 浓度的关系。实验用废水 COD_{Cr} 浓度的范围为 5 301.84 ~ 6 502.98 mg/L。根据实验结果,吸附剂用量与 COD_{Cr} 净化效率及出水 COD_{Cr} 浓度的关系如图 2、图 3 所示。

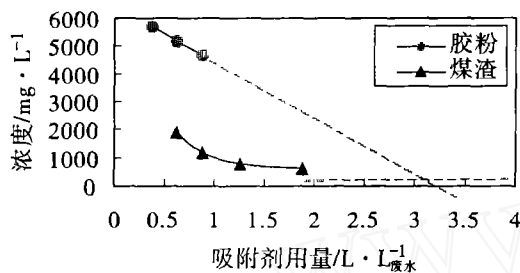


图2 吸附剂用量与出水COD_{Cr}浓度的关系
Fig.2 Dosage of adsorbent versus
concentration of COD_{Cr} in outler water

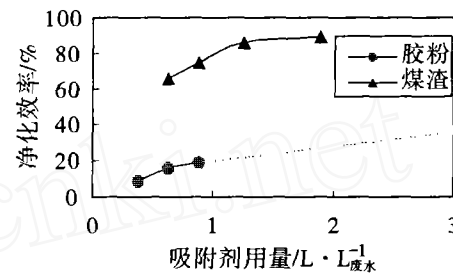


图3 吸附剂用量与COD_{Cr}净化效率的关系
Fig.3 Dosage of adsorbent versus
purification efficiency of COD_{Cr}

由图 2 和图 3 可知,过滤器内径固定时,若通水量一定,随吸附剂用量增加,出水 COD_{Cr} 浓度下降, COD_{Cr} 净化效率上升。但二者对污染物的去除能力却相差很大。在实验条件范围内,胶粉最佳用量为 0.88 L/L_{废水},此时出水 COD_{Cr} 浓度为 4 681.5 mg/L, COD_{Cr} 净化效率为 19.00%。单位体积胶粉对废水中 COD_{Cr} 的去除能力可达 1 247.87 mg/L_{胶粉}。在实验条件范围内,煤渣最佳用量为 1.884 L/L_{废水}时,过滤处理效果最佳。此时出水中 COD_{Cr} 浓度为 626.00 mg/L, COD_{Cr} 净化效率为 88.95%。这一结果表明,煤渣对该废水具有很强的吸附净化性能。经计算得知,此时单位体积煤渣对废水中 COD_{Cr} 的去除能力可达 1 783.58 mg/L_{煤渣},已明显高于胶粉的净化去除能力。

按实验结果曲线的变化趋势推测分析(见图 2、图 3 中的虚线),只要胶粉用量增加到 3.0 ~ 3.5 L/L_{废水}时,出水 COD_{Cr} 浓度就有可能下降至 1 000 mg/L 以下。将煤渣用量增加到 3.7 ~ 4.1 L/L_{废水}时,出水中 COD_{Cr} 浓度就有可能下降至 100 mg/L 以下。依据这一推测结果,煤渣过滤的处理效果较好。在实际工业应用时,可以在条件允许的范围内增加反应器的高度或采用多个反应器相串联,来保证过滤处理的效果。

1.2.2 混凝剂的净化性能研究

1.2.2.1 混凝剂的选择与作用原理

在废水处理中,对于色度高、悬浮物含量高的废水可采用混凝沉降的方法进行处理,即通过添加混凝剂,混凝沉降去除废水中的小颗粒悬浮物、胶体物质、部分有机物等污染物。

本研究在前期探索实验的基础上,选择工业用铝盐和昆明理工大学魏在山博士最新开发研制的混凝剂 X,进行再生胶脱硫废气洗涤冷却废水的混凝处理实验研究。

混凝作用机理:混凝作用一般通过凝聚过程和絮凝过程来实现.凝聚过程主要是通过加入的絮凝剂与水中胶体颗粒迅速发生电中和/双电层压缩而凝聚脱稳,脱稳颗粒再相互聚结而形成初级微絮凝体.絮凝过程则是促使微絮凝体继续增长形成粗大而密实的沉降絮体.实际上,凝聚与絮凝两个阶段间隔是瞬间的,几乎同时发生.

1.2.2.2 实验工艺流程与实验结果分析

混凝处理实验工艺流程如图4所示.

原水 COD_{Cr} 浓度为 4 000 - 6 000 mg/L. 实验中使用的工业铝盐和混凝剂 X 均以湿法的方式投加. 根据实验结果, 工业铝盐用量及混凝剂 X 用量与出水 COD_{Cr} 浓度的关系如图5所示.

由图5可知, 出水 COD_{Cr} 浓度的大小随着混凝剂用量的增加呈现先降低后升高的变化. 估计是加入的混凝剂略有过量, 使胶体重新带电而再稳所至. 相比之下, 混凝剂 X 的处理效果不如工业铝盐的好.

经计算得知, 单位质量混凝剂 X 对废水中 COD_{Cr} 的净化去除能力为 2 065.84 mg/g, 比工业铝盐的低约 7.7%.

上述实验结果与分析表明, 废水经工业铝盐混凝处理后 COD_{Cr} 的去除率可达 42.36%, 处理出水 COD_{Cr} 浓度最佳为 3 044.7 mg/L, 仍达不到国家污水排放三级标准. 从这一点分析及考虑, 需要添加一个氧化过程, 来进一步提高 COD_{Cr} 的去除效果. 为此, 考虑在混凝处理之前, 增加一个氧化处理过程, 即废水先经氧化处理, 再进行混凝沉降, 而后再进入煤渣过滤器进行吸附处理.

1.2.3 氧化剂的净化性能研究

1.2.3.1 氧化剂的选择与作用原理

在常规的废水处理方法中, 化学氧化法作为高浓度有机废水的预处理起到了不可或缺的作用. 通过添加氧化剂, 可以实现氧化去除废水中的无机物和有机物的目的.

本研究在前期探索实验的基础上, 选择过氧化氢和漂白粉, 进行再生胶废气洗涤冷却废水的氧化处理实验研究. 过氧化氢的标准氧化还原电位(1.77 V, 0.88 V)仅次于臭氧(2.07 V, 1.24 V), 高于高锰酸钾、次氯酸和二氧化氯, 能直接氧化水中有机污染物和构成微生物的有机物质. 同时, 其本身只含氢和氧两种元素, 分解后成为水和氧气, 使用中不会在处理体系中引入其它杂质. 漂白粉是一种常用的水处理药剂, 属于碱性氧化剂.

1.2.3.2 实验工艺流程与实验结果分析

氧化处理实验工艺流程如图6所示. 在混凝反应器中, 先对废水进行氧化分解处理, 而后加入混凝剂作混凝沉降处理, 之后将上清液加入煤渣反应器进行吸附处理.

原水中 COD_{Cr} 浓度为 6 499.52 mg/L. 实验中使用的过氧化氢和漂白粉试剂的浓度均为 25%. 工业铝盐的投加量相同, 均为 1.0 g/L_{废水}. 根据实验结果, 氧化剂用量与出水 COD_{Cr} 浓度的关系如图7所示.

由图7可知, 出水 COD_{Cr} 浓度并没有因为使用了氧化

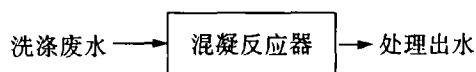


图4 混凝处理实验工艺流程
Fig.4 Technical flow chart coagulation treatment test

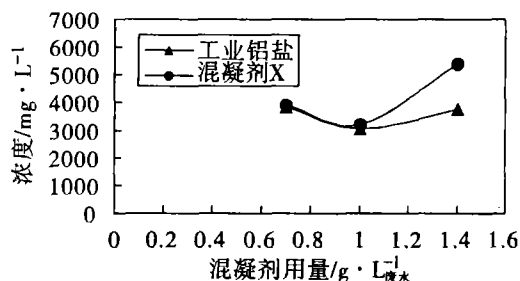


图5 混凝剂用量与出水COD_{Cr}浓度的关系
Fig.5 Dosage of coagulant versus concentration of COD_{Cr} in outlet water

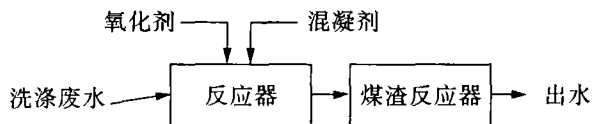


图6 氧化处理实验工艺流程
Fig.6 Technical flow chart of oxidation treatment test

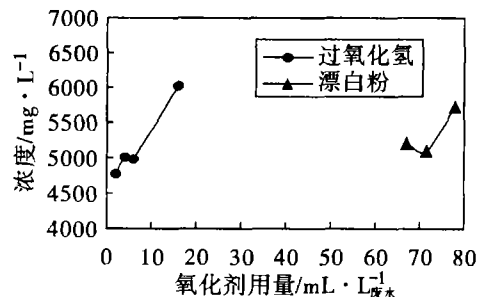


图7 氧化剂用量与出水COD_{Cr}浓度的关系
Fig.7 Dosage of oxidant versus concentration of COD_{Cr} in outlet water

剂而降低,而是随着氧化剂用量的增加出水 COD_{Cr} 浓度反而升高.对比前期单独使用混凝剂的处理情况,加入过氧化氢或漂白粉溶液进行氧化处理工序后,其去除 COD_{Cr} 和脱色效果均不如单独使用混凝剂时的处理效果,这说明加入过氧化氢或漂白粉溶液进行氧化的方法不适用于该废水的净化处理.

1.2.4 实验室小试结果的对比研究

本研究实验的几种废水处理方法对再生胶脱硫洗涤废水的净化性能对比如表 1 所示.

表 1 实验的几种废水处理方法对再生胶废水的净化性能对比表

Tab.1 Contrast of purifying capability of tested several methods for treating the wastewater of rubber regeneration process

介质	项目	最佳用量	介质净化 COD _{Cr} 能力	最佳出水 吸光度	最佳出水 COD _{Cr} 浓度/mg·L ⁻¹	最高 COD _{Cr} 净化效率/%
过滤介质	胶粉	0.88L/L _{废水}	1247.87mg/L	0.268	4681.5	19.0
	煤渣	2.73L/L _{废水}	1783.58mg/L	0.160	626.0	88.9
混凝剂	工业铝盐	1.0g/L _{废水}	2237.57mg/g	0.061	3044.7	42.4
	昆工 X 混凝剂	1.0g/L _{废水}	2065.84mg/g	0.055	3216.3	39.1
氧化剂	过氧化氢	2.0mL/L _{废水}	865mg/mL	0.070	4770.0	26.6
	漂白粉	71.5mL/L _{废水}	22.4mg/mL	0.120	5100.0	23.9

由实验室小试研究可知,宜选用煤渣作为过滤介质、工业铝盐作为混凝剂来处理再生胶脱硫洗涤废水.

表 2 工业试验测定结果表

Tab.2 Mensurating results of industrial test

取样时间 间隔/h	出水			COD _{Cr} 去除率/%	色度去除率/%
	pH	吸光度	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹		
10	6.59	0.003	49.9	99.33	99.5
15.5	5.86	0.005	80.0	98.93	99.17
25	8.99	0.004	566.5	92.45	99.33
30	9.50	0.005	1013.2	86.49	99.17

2 工程应用处理效果

通过实验室实验而获得的煤渣吸附和混凝相结合的组合工艺在工程中进行了实际应用.对于 pH = 9 ~ 10、COD_{Cr} = 4 000 ~ 6 000 mg/L、石油类含量 130 ~ 150 mg/L 的再生胶脱硫废气洗涤废水来说,采用此组合工艺进行处理,在严格控制工艺条件下,可获得排放水质的外观由淡棕乳白色变为清亮透明、异味基本

消失、COD_{Cr} 去除率高达 99.33%、pH = 6.59 ~ 9.80,石油类降低了 85% 的良好效果,测定结果见表 2.

由表 2 可以看出,在该再生胶厂原有的废水处理设备上,采用“煤渣过滤”法处理再生胶脱硫废气洗涤废水,可以获得较好的处理效果.在渣水比为 1:5 时,出水 COD_{Cr} 浓度最低,为 49.9 mg/L,已低于国家污水排放标准的一级标准.此时 COD_{Cr} 去除率高达 99.33%.由这一试验结果可知,采用“煤渣过滤”法处理再生胶脱硫废气洗涤废水是可行的,只要掌握好操作控制条件,是能够实现废水达标排放的.

3 结 论

1) 实验室小试研究比较了胶粉、混凝剂、氧化剂和煤渣的净化性能,最终确定了最佳工艺流程 - “煤渣过滤”法.

2) “煤渣过滤”法处理再生胶脱硫废气洗涤废水的效果较好,工业试验表明出水水质可达到国家污水排放标准的一级标准.

3) 使用煤渣符合以废治废的原则.该方法为合理解决再生胶企业废水的污染问题提供了一项实用技术.

参考文献:

- [1] 何永峰, 刘玉强. 胶粉生产及其应用 - 废旧橡胶资源化新技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001. 1 ~ 108.
- [2] 杜桂荣, 等. 正交设计法在混凝剂 Y280 研制中的应用[J]. 工业水处理, 1999, 23(2): 64 ~ 65.
- [3] 韩怀强, 蒋挺大. 粉煤灰利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2002. 11 ~ 15, 183 ~ 197.
- [4] 孙珮石, 杨显万, 黄若华, 等. 再生胶工业废气的生物法净化研究[J]. 环境工程, 2001, 19(2): 37 ~ 39.