

节能 减排

橡胶助剂废水治理技术研究现状及发展趋势

杜孟成, 李剑波, 许思俊, 李贻琦

(山东省橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 本文综述了近年来的橡胶助剂废水处理技术研究成果和应用实例, 并为今后橡胶助剂废水治理的发展趋势作了主要介绍。

关键词: 压力生化; 水解酸化; 接触氧化; 芬顿试剂; 绿色清洁工艺

1 前言

我国橡胶助剂工业起步晚, 整体工艺水平相对落后, 技术支撑体系不完善, 橡胶助剂生产企业规模小、品种多, 废水量并不是很大但成分复杂且较分散, 因而处理起来成本高, 另外, 在环境保护方面也缺乏有效的措施, 这些都是生产企业对废水处理积极性不高的原因所在。

国家在“十一五”《规划纲要》中明确提出强化环境保护意识, 加强对“三废”的治理, 加强环保部门对生产企业监管力度和监管的有效性, 走可持续发展的循环经济发展模式。这对橡胶助剂企业来说既是挑战又是新机遇, 应积极调整经营思路, 优化产品结构, 加强对产品技术的改造升级, 减少资源和能源的消耗, 加快环保型绿色助剂的开发, 促进产品的升级换代, 提高产品的高附加值, 大力实施和推广绿色清洁生产工艺, 强化环境保护和治理, 走具有自主知识产权和品牌化可持续发展之路。制约橡胶助剂废水治理的两大瓶颈是处理工艺技术和处理成本, 只要解决了这两大瓶颈, 废水治理就会迎刃而解。本文将橡胶助剂废水治理技术研究现状和发展趋势进行了综述, 供同行交流和借鉴。

2 橡胶助剂废水处理技术研究现状及应用实例

如何更好的处理橡胶助剂废水是橡胶助剂生产企业所困惑的, 物理和化学方法简单, 容易操作, 但处理成本高, 生化处理成本低, 但工艺复杂、条件苛刻难操作。人们一直在不懈努力探寻更便捷、更经济和更有效的处理方法, 经过科技工作者的努力, 近年来有较多的处理方法和技术在生产

中得到实践应用并取得了较好的成效。

2.1 物理处理法

2.1.1 萃取法

烟台大学环境科学院苏宏等人采用以甲苯为溶剂对防老剂 **RD** 废水中的有机成分进行了萃取研究试验, 效果很好。姜力夫等人采用以磺化煤油为主的萃取剂对防老剂 4010 的生产废水进行试验研究, 取得良好的成效。用此方法处理的废水不但可以回收部分可再利用物, 而且萃取剂可重复利用。

德国朗盛公司采用由 10% 三正辛胺和 90% 煤油组成的萃取剂处理橡胶硫化促进剂的废水也获得了较为理想的效果。苯并噻唑和 **M** 的萃取率达 90% 以上, 萃取物经过反萃取后可再利用, 但残余的胺类没有被萃取, 盐分含量没改变, 这是该法在本处理中缺陷所在。

2.1.2 蒸馏蒸发法

目前, 国内外研究开发的蒸馏结合吸附的处理技术对橡胶助剂特别是对次磺酰胺类促进剂废水处理有较好的效果, 该法把废水处理与副产物回收利用相结合, 显示了良好的应用前景。

南京师范大学王以清等研究开发出热泵蒸馏法处理促进剂 **CBS**、**DM** 等废水达到较为满意的处理效果, 针对馏出液和釜液中难挥发、高沸点有机物, 该校的王力友等用活性炭对其进行了吸附回收利用的研究, 取得了较好的成效。该系统设备简单, 处理成本较低, 运行经济, 发展前景良好。

2.2 化学处理法

2.2.1 催化氧化法

催化氧化法对处理高浓度难溶解有机废水是

一种有效方法,有机物能被氧化剂氧化分解转化为二氧化碳、水及其它无机物,实现了污染物最终无害化的目的。

目前国内对防老剂 **RD** 废水多采用催化氧化法进行预处理。据资料报道, **COD** 去除率为 75%,有机物去除率大于 80%,达到生化处理的要求。一部分硫化促进剂生产企业的废水也采用催化氧化法处理,处理后的水满足生化预处理的要求,可直接进入生化系统。

德国也有采用臭氧对含 **M** 的废水进行处理的专利报道, **M** 经过臭氧氧化作用后生成一些有机阴离子和无机阴离子,提高了废水的可生化性。

2.2.2 芬顿试剂氧化法

芬顿试剂起源于前苏联,资料报道比较多是在印染和含油废水中的应用。近年来,国内外也有资料报道将芬顿试剂在橡胶助剂废水处理中应用。芬顿试剂可将促进剂废水中的大分子有机物氧化分解为小分子化合物,从而使废水的可生化性得以提高,可用于橡胶助剂废水的生化预处理。

芬顿试剂由 FeSO_4 与 H_2O_2 组成,其氧化效果与 FeSO_4 和 H_2O_2 的比例、**pH** 值、温度等有关。江苏科技大学环境工程系陈光春等采用芬顿试剂对橡胶硫化促进剂 **CBS**、**NOBS** 的生产废水进行了研究试验。得出最佳反应条件为: $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.4\text{g} \cdot \text{L}^{-1} : 18\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$, **pH** 值为 3,反应时间 20min, **COD** 有 69.1% 的去除率,可以作为生化处理的预处理方法。

2.3 生化处理法

生化处理法是一种传统且经济的有机废水处理方法,该法处理成本低,处理效率高,近年来对生化处理法的各种工艺进行了大量的研究和改进,生化处理法已在橡胶助剂废水处理中得到了较广泛的应用。

以山东阳谷华泰化工有限公司为例,该公司采用物化法与生物膜法(压力生化+水解酸化+接触氧化)为组合的废水处理工艺对该公司的防焦剂 **CTP** 和促进剂 **NS** 生产废水进行处理,取得了良好的效果。控制进水的 **COD** 在 2000 ~ 2500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,通过对微生物的培养和驯化, **COD** 去除率可以达到 90% 以上。该工艺采取

生活污水与生产废水同时处理,既可调节废水水质,又可作为微生物的代用营养,节约了水资源和微生物营养的投加量,降低了处理成本,获得了良好的经济效益。该工艺中最大亮点为压力生化段,压力生化工艺是采用加压曝气提高氧的传递速率和转移效率从而达到提高生化处理的效果,该工艺段 **COD** 的去除率达 60%。采取加压来提高生化处理效果应值得借鉴,也可能成为今后生化处理法一个研究方向。

江苏大学生物与环境工程学院邹小玲等人利用改进的升流式厌氧反应器对次磺酰胺类促进剂综合废水处理进行了中试试验。试验证明,该工艺能够有效地处理促进剂废水。氧化污泥床工艺的优点是既可保证泥水的充分混合,又可保证截留足够的厌氧污泥,使反应器有较大的处理能力,该工艺把污水回流位置改设在厌氧池的上部,有效地避免回流水对出水水质的影响并起到均质的作用,具有很强的耐冲击负荷能力,为后续好氧处理提供有力的保证。

3 橡胶助剂废水治理技术研究热点和发展趋势

节能降耗,提高资源和能源的利用率以便最大限度的减少废水的生成和排放,强化副产物的回收和综合利用简便、经济和适用的废水处理工艺技术将是今后的研究热点和发展趋势。

3.1 绿色清洁生产工艺

清洁生产工艺在发达国家已经全面实施,国内也在进行推广,目的就是合理利用资源,使人类活动给予环境影响控制到位,把污染物外排放量在生产过程中消灭或减排到最小,使人类环境真正得到保护。

清洁生产不仅是单纯的技术问题,也是环境管理问题,它是现代工业的文明,谋求社会经济与自然和谐共处,技术圈与生物圈相互兼容,“三废”治理也从末端治理转变为预防污染和工业生产全过程控制,原料和能源在原料、资源——生产——消费——次原料的循环中得到最佳的综合利用,同时对环境的任何作用不致破坏它的正常功能。橡胶助剂作为化学工业的特种行业,人们已经认识到其废水带给环境危害的严重性,清洁生产和环保绿色工艺也越来越被各国所重视并达成共识,在这方面的研究和开发不断得到加强。以防

老剂 **RD** 为例, 在其合成工艺中目前采用液体酸作为催化剂, 此工艺会产生大量的含盐废水, 环境污染严重, 如果用固体酸作为催化剂的合成工艺几乎不产生反应废水, 可以克服液体酸的缺点。该工艺的技术核心是固体酸催化剂, 目前这条绿色清洁生产工艺正处于研发阶段。此外, 其它类型橡胶助剂产品的绿色清洁生产工艺有的已经用于生产, 有的正在研究开发。应该说, 实行绿色清洁生产工艺是橡胶助剂工业的大势所趋。

3.2 物化处理法

物化处理法包括废水生化法前的物化预处理和单一工艺的物化处理法。

3.2.1 萃取技术

废水中的物料回收利用不仅减少污染而且节约资源和成本, 如前面介绍的萃取技术。近年来, 溶剂萃取法已成为处理有机废水的一种非常行之有效的办法, 对于极性有机物稀溶液分离具有极高的选择性和高效性, 在有机磺酸、有机羧酸、酚类及带有两性官能团等有机物废水的处理中卓有成效, 解决了以前无法解决的难题, 正成为国内外研究的热点。

3.2.2 光化学催化氧化技术

光化学催化氧化法又称 **POA** 法, 它是以半导体材料为催化剂利用太阳能来降解有机物。半导体材料催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 Fe_2O_3 等, 其中研究比较多的是 TiO_2 , 它既是催化剂, 又可作为表面载体, 附载贵金属或金属氧化物如 **Ag** 等提高催化降解的反应速度。光化学催化氧化法有很强的氧化能力, 对臭氧难以氧化的某些有机物都能有效的光降解。同时, 它将太阳能的利用和环境保护相结合, 其研究与开发工作对于工业废水的处理来说具有深远的战略意义。最早在这方面进行研究的是 **Fujishima**, 1977 年, **Frank. s. N** 和他用 TiO_2 粉末催化剂处理废水中的污染物取得了满意的效果。

近年来一些发达国家在这方面展开了进一步研究工作, 每年也有许多的相关研究报道。一些研究者对水中含表面活性剂、含氮有机物、有机磷杀虫剂等用该法进行了降解研究, 均有很好的去除效果, 但还没有在橡胶助剂废水治理中的研究和应用报道, 预计可成为将来橡胶助剂废水治理领域中的研究热点。

3.2.3 焚烧法技术

焚烧法是在高温下用空气深度氧化处理废水中有机物的最有效手段, 是高温深度氧化处理含有机物废水最易实现工业化的方法。国外专家认为, 用焚烧法处理高浓度 **COD**、高热值的废水比其它方法更经济。有机物焚烧后的最终产物为二氧化碳和水, 最终实现污染物的无害化处理。目前, 有资料报道该方法在农药、印染、医药等废水处理中的应用。橡胶助剂废水治理最容易和最有效的方法也是焚烧法。废水经过焚烧可以回收清洁的水和部分无机盐。受处理成本的影响, 目前, 该法在橡胶助剂废水治理中应用较少。如果在能耗研究方面有所突破的话, 该法就能推广应用开来。现在, 焚烧法已进一步发展到了催化焚烧法, 它具有高效节能的优点, 目前已有这方面的应用研究报道。

3.3 生化处理法

3.3.1 尖端生物科技在橡胶助剂废水治理中的应用

生化法是利用自然环境中的微生物的生物化学作用分解废水中的有机和无机污染物, 从而使废水得以净化的一种水处理方法。处理成本低、效率高是它最大的优点。另外, 它还可与生活污水同时处理, 既可降低成本又可美化环境。

尖端生物科技在橡胶助剂废水治理中的应用主要有两个研究方向。一个是研究开发环保型生物絮凝剂, 另一个就是耐高盐分微生物优势菌种的研究。在废水处理中, 铝系盐混凝剂对水生生物有毒, 铁系盐混凝剂处理后的水色度高, 聚丙烯酰胺降解后会产生“三致”物质, 所以, 化学药剂处理废水会带来二次污染, 利用生物絮凝剂可避免这种现象的发生。如果废水盐分过高, 微生物在其中就不易生存和繁殖, 可生化性也就很差, 一般是采用大量的自来水稀释以降低其盐分来提高其可生化性。如果采取培养和驯化耐高盐分优势菌种微生物来处理含盐量高的废水, 将会节约大量的水资源, 给橡胶助剂废水治理带来巨大的经济效益和社会效益。另外, 生物酶和细胞的固定化技术的开发应用又将现有的生化处理水平提高到新的高度。随着科学技术的进步, 特别是近年来分子生物学技术对细菌生物学准确定位, 提高了处理效果和针对性, 为橡胶助剂废水进行生化处理提供了技术支持和保障。

3.3.2 生化处理法的组合工艺

生化法处理废水具有经济、高效等特点倍受科技工作者和生产企业的青睐。为了提高废水的可生化性,它常与物化法相结合。传统的生化法处理方法主要着眼于对 **BOD、COD、SS** 的去除,而对氮、磷等营养物质的去除率极低,为此,人们又研究开发出了好氧法与厌氧法的组合工艺。废水经过组合工艺处理后的出水水质可达到三级处理出水标准。近年来,生化处理法的组合工艺成为研究和开发的热点,已有许多的新工艺得到了研究开发和应用,如前面曾提到过的山东阳谷华泰化工有限公司采用物化法与生化法(压力生化+缺氧水解酸化+生物接触氧化)的组合工艺处理该公司的废水取得了良好的效果。生化组合工艺处理法正朝着快速、高效、低耗等多功能方向发展,其应用范围也越来越广。

4 结束语

橡胶助剂废水治理难是世界公认的一大难题,尽管目前已经研究开发了一些处理工艺和方法,有的已经工业化运行,但仍然需要进一步改进、完善和提高。

橡胶助剂废水治理是一项系统工程,就目前国内橡胶助剂行业存在的状况而言,橡胶助剂废水治理应该从以下三个方面着手:一是橡胶助剂生产企业和相关科研机构不断的学习和借鉴国内外先进的工艺、方法及其它有机废水的处理技术成果,加强产、学、研结合,形成优势互补,将最先进和最经济的废水处理工艺技术和方法及时应用到生产当中去,最大限度地发挥科研成果的经济和社会效益;二是政府应积极发挥宏观调控的职能,清理整顿国内橡胶助剂行业,淘汰污染严重的小装置、小企业,加快资产重组和兼并的步伐,实行强强联合集团化和规模化的集约经营模式;三是加快清洁绿色工艺技术的研究开发及推广,提高原料的利用率,减少不必要的污染危害。

参考资料:略

(上接第 15)

含有 **NXT** 硅烷偶联剂的胶料可以改善滚动

条件下轮胎胎面胶的滞后性能,同时可以大大改善胶料在湿、雪路面上的抗湿滑性能。**NXT**、**Si69**、**Si75** 特性比较见表 1。表 1 中研究的胶料其他配方为:溶聚丁苯橡胶 103.2 份(重量,下同)、顺丁橡胶 25 份、白炭黑 80 份、油 5 份、氧化锌 2.5 份、硬脂酸 1 份、蜡 2 份、硫黄 1.7 份、促进剂 **CBS**1.7 份、促进剂 **DPG**2 份。

表 1 几种偶联剂的特性对比

硅烷偶联剂	Si69	Si75	NXT
重量份数	7	6.2	9.7
混炼段数	2	2	1
混炼温度/℃	160	160	170
门尼焦烧(135℃)			
Mv (门尼粘度)	33.9	28.6	23.5
MS (1+3) t₃ /min	8.3	11.3	13
MS (1+18) t₁₈ /min	11.2	14.6	17.2
粘弹特性(60℃)			
模量/MPa	2.3	2.7	1.46
tanδ	0.126	0.159	0.099
物理性能			
邵尔 A 型硬度/度	59	59	53
100% 定伸应力/MPa	2.23	1.72	1.69
300% 定伸应力/MPa	14.38	9.64	10.2
M300/M100	6.45	5.60	6.04
拉伸强度/MPa	22.84	23.94	24.08
拉断伸长率/%	415	531	536
磨耗量(DIN)/mm ³	108	116	112

从表 1 中可以看出, **NXT** 与 **Si69**、**Si75** 相比,混炼时粘度低、生热少、不需要二次混炼,与白炭黑的反应性能高,粘弹性和耐磨性优良。

4 结束语

硅烷偶联剂的使用大大提高了橡胶和轮胎制品的综合性能,随着新型轮胎和橡胶制品的快速发展,市场对偶联剂的性能和使用技术也提出更高要求,尤其是轮胎绿色化进程的加快,对硅烷偶联剂需求快速增加,新型硅烷偶联剂 **NTX** 代表着未来偶联剂的开发方向,另外低阻力轮胎的主要使用材料为溶聚丁苯橡胶,今后国内有关单位应借鉴国外研究与应用经验,借助现代化分析测试手段,开发新型硅烷偶联剂并提高其应用效果,尤其是要重视研究新型硅烷偶联剂改性白炭黑在溶聚丁苯橡胶中的应用。