

促进剂 NS 生产废水处理工艺研究

李剑波

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:采用次氯酸钠氧化法生产促进剂 NS 产生的废水具有有机污染物含量高、盐分含量高及色度高的“三高”特点,难以直接生化处理,本研究采用物化法对此类废水的预处理进行了研究。原废水化学需氧量为 $13\ 860\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 9~10、悬浮固体含量为 $535\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 经过初过滤+调酸过滤+蒸馏+催化氧化工艺处理后, 废水各项指标达到了国家废水二级排放标准要求, 证明该处理工艺可行。

关键词:促进剂 NS; 橡胶助剂; 废水处理

促进剂 NS 生产废水是促进剂 NS 生产过程中压滤和洗涤工序排放的废水, 主要成分为氯化钠、微量硫酸钠、原料促进剂 M、M 树脂及促进剂 NS 等。废水有机污染物含量较高, 氯化钠及促进剂 M 等对微生物具有很强的毒性, 因而废水生化处理难度很大。具有生物毒性的物质含量较高的废水和含盐量较高的废水生化处理技术在我国发展缓慢, 对于此类废水, 生化处理方法不被业内人士认同, 也未见到国外对促进剂 NS 废水进行生化处理研究的相关报道。目前, 国内促进剂 NS 生产废水的实验室处理方法有物化法和热泵蒸馏法, 工厂治理工艺一般采用絮凝物化/生化法。我们对某化工厂的促进剂 NS 生产废水的水质情况进行了深入细致的分析, 并对其预处理方法进行了实验研究。

1 实验

1.1 促进剂 NS 生产废水

促进剂 NS 生产废水水样来源于某化工厂, 经生产厂家测定, 废水指标化学需氧量(COD)为 $15\ 000\sim 20\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 悬浮固体(SS)含量为 $400\sim 600\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 9~10, 含盐量为 $12\sim 15\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。COD 值按 GB 11914 测定, 用重铬酸钾作氧化剂。

1.2 试验药品

活性炭, 河南巩仪宇纯净水材料有限公司提供; 次氯酸钠溶液, 山东阳谷华泰化工有限公司提供, 有效氯含量为 14%~15%; 重铬酸钾, 优级纯; 硫酸汞、硫酸亚铁胺、硫酸银、硫酸亚铁、浓硫酸、邻菲罗啉, 分析纯, 市购; 实验室用一次蒸馏水, 自制。

1.3 试验仪器

滴定台、JK-25 型 COD 恒温加热器、次氯酸钠滴加装置、增力电动搅拌器、烧杯、碘量瓶、移液管等。

1.4 废水处理工艺

促进剂 NS 废水处理工艺流程为: 促进剂生产 NS 废水→初过滤→调节 pH 值→过滤→蒸馏→催化氧化→排放。

初过滤是为了去除废水中的悬浮粒状物。原料促进剂 M 中的树脂和未反应的促进剂 M 是 NS 废水中的主要有机污染物, 根据促进剂 M 和树脂酸析碱溶的特点, 通过调节废水的 pH 值析出废水中溶解的促进剂 M 和树脂, 然后再过滤以进一步去除有机污染物, 从而降低废水的 COD 值。之后通过蒸馏工艺去除废水中的无机盐, 再对蒸馏出的废水进行氧化处理, 使废水达标排放。

2 结果与讨论

2.1 初过滤

用漏斗和定量滤纸过滤促进剂废水。初过滤处理前后废水的 COD 值和 SS 含量见表 1。

表 1 废水初过滤前后的废水主要指标

项 目	数 值
COD 值/(mg · L ⁻¹)	
初过滤前	13 860
初过滤后	11 520
COD 去除率/%	16.9
SS 含量/%	
初过滤前	535
初过滤后	0
SS 去除率/%	100

从表 1 可以看出,初过滤处理对去除废水的 SS 效果明显。

2.2 调节 pH 值后的再过滤

初过滤后的废水 pH 值经检测为 9,用硫酸分别调整废水的 pH 值至 7,6,5,4,3,2,1,搅拌 30 min 后抽滤,废水 COD 去除率对比见表 2。

表 2 调节 pH 值后再过滤对废水 COD 的影响

pH 值	COD 去除率/%	pH 值	COD 去除率/%
7	10	3	56
6	19	2	57
5	33	1	58
4	45		

由表 2 可以看出,调节 pH 值后的废水酸性越强,COD 去除率越高,当废水 pH 值小于 3 后,pH 值进一步减小对 COD 去除率影响不明显,从成本经济核算角度出发,废水 pH 值 3 为最佳调节目标值。

2.3 蒸馏处理

对经调 pH 值并过滤后的促进剂 NS 废水采用蒸馏法处理,蒸馏前后废水指标见表 3。

2.4 催化氧化废水处理

2.4.1 活性炭的吸附能力

将蒸馏出的废水放入 2 000 mL 的烧杯中,加入 50 g 活性炭后用浓硫酸将水样的 pH 值调节

表 3 废水蒸馏处理对废水指标的影响

项 目	数 值
蒸馏前 COD 值/(mg · L ⁻¹)	6 518
蒸馏后 COD 值/(mg · L ⁻¹)	865
COD 去除率/%	86.72
pH 值	8~9

至 5~6,开启磁力搅拌器使其混合均匀,测其 COD 值变化情况,取样间隔时间为 15 min,结果见表 4。

表 4 活性炭吸附后 COD 值变化情况

项 目	取样时间/min					
	15	30	45	60	75	90
COD 值/(mg · L ⁻¹)	504	369	275	263	262	263
COD 去除率/%	41.7	57.3	68.2	69.6	69.7	69.3

注:蒸馏出水的初始 COD 值为 865 mg · L⁻¹。

从表 4 中的数据可以看出,随着活性炭吸附时间的延长,废水 COD 值降低,但在 1 h 后废水 COD 值变化不明显,说明活性炭吸附达到饱和,经计算每吨活性炭可处理废水量为 40 t。

2.4.2 次氯酸钠溶液的氧化能力

在 5 个烧杯中分别加入 500 mL 蒸馏出的废水,然后分别按氧化剂次氯酸钠浓度为 0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%,3%加入次氯酸钠溶液,开启磁力搅拌器,30 min 后分别测定其 COD 值,结果见表 5。

表 5 投加次氯酸钠溶液后废水 COD 值

项 目	次氯酸钠浓度/%					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
COD 值/(mg · L ⁻¹)	788	652	475	341	335	330
COD 去除率/%	12.4	27.6	47.2	62.1	62.6	63.3

注:蒸馏出水的 COD 初始值为 900 mg · L⁻¹。

从表 5 中的数据可以看出,随着次氯酸钠用量的增大,废水 COD 值降低,但在次氯酸钠浓度增大到 2%后废水 COD 去除率无明显变化,从经济角度出发,次氯酸钠的最佳浓度为 2%。

2.4.3 活性炭与次氯酸钠的协同作用

在蒸馏出的废水中同时加入活性炭和次氯酸钠溶液,调节 pH 值至 5~6,搅拌均匀,60 min 后取样,检测其 COD 值。试验重复 5 次,试验结果见表 6。

表6 活性炭和次氯酸钠溶液处理对COD值的影响

项 目	样品编号				
	1	2	3	4	5
COD值/(mg·L ⁻¹)	98.5	82.1	90.3	98.5	73.9
COD去除率/%	88	90	89	88	91

注:蒸馏出水的初始COD值为821 mg·L⁻¹。

从表6可以看出,在废水中同时加入活性炭和次氯酸钠,COD去除率要比单一使用活性炭或次氯酸钠要高近25%,证明活性炭和次氯酸钠在促进剂NS生产废水处理中有较好的协同作用。同时,处理后废水的COD值也达到了国家废水二级排放标准要求。



2009年橡胶助剂行业保持高增长

中国橡胶协会橡胶助剂专业委员会的最新统计表明,2009年其会员企业生产各类橡胶助剂总计59.53万t,比2008年增长15.15%,其中防老剂20.52万t,促进剂23.21万t,不溶性硫黄3.63万t,加工助剂6.73万t,特种功能性助剂4.44万t,其他助剂1万t,均比上年有不同幅度增长。随着一批新装置陆续建成并投产,防老剂RD和不溶性硫黄产能迅速扩大,产量大幅增长,是助剂产品中产量增长较快的品种。相对而言,促进剂主流品种如促进剂NS和CZ等产量增长平稳,值得一提的是在总量增长的情况下,促进剂NOBS和TMTD的产量和所占比例正在下降,说明行业在产品结构调整、控制和替代有毒有害产品方面的工作正在有序进行。

产品出口势头不减,尤其是一些重点生产企业产品外销比例较高,轮胎特保案实施后,出口反而更加活跃,助剂行业2009年实现出口量18万t,同比增长26.8%,出口量占助剂总产量的比例突破30%,我国橡胶助剂的国际化进程和外向型格局已初见端倪。

在产量大幅增长之时,橡胶价格持续走低,全国橡胶助剂销售收入103.5亿元,降幅超过

3 结论

1. 促进剂NS生产废水经初过滤+调酸再过滤+蒸馏+催化氧化工艺处理后,水质可以达到国家废水二级排放标准要求。

2. 在pH值为5~6的条件下,活性炭和次氯酸钠在促进剂NS废水处理中有较好的协同作用。

3. 对蒸馏后残留的无机盐的净化技术仍需要进行进一步研究。

参考资料:略

10%,大多数企业存在增产不增收的情况。上原料苯胺价格剧烈波动、企业难以有效控制生产成本、产能相对过剩使原料价格上涨的压力不能顺利向下游转移等因素导致行业整体效益不尽如人意。另外受下游橡胶制品行业的影响,行业经济运行起伏较大。

熊伟华

风神公司研制成功HN218和HN353花纹295/80R22.5轮胎

日前,风神轮胎股份有限公司成功试制了HN218和HN353两种花纹的295/80R22.5轮胎。

HN218花纹是在HN08花纹基础上改进设计的全新花纹,此花纹轮胎可用于全轮位,适合在混合及较差路面上行驶,具有良好的抗裂口性能、抗撕裂性能、散热性能;特殊设计的肩部结构可防止肩部裂口。

HN353为雪泥花纹,此花纹轮胎用于驱动轮,也适用在混合及较差路面上行驶。为适应较差路况,该轮胎可在宽阔的花纹沟底设计了加强筋,避免了花纹沟底裂及夹石子对轮胎使用寿命的影响。此花纹轮胎具有优良的路面抓着性能和通过性能,较长的一次行驶里程,优异的耐磨性能,良好的散热性能。

这2种花纹轮胎的外观质量、X光检测结果达到要求,室内检测的外缘尺寸、强度、耐久性能等达到或超过国家标准要求。

栗红宾