

橡胶工业废水深度处理回用的研究*

尤作亮 蒋展鹏 祝万鹏

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 采用混凝沉淀-砂滤、活性炭吸附和反渗透处理工艺,对齐鲁石化橡胶厂排放的工业废水进行了深度处理后回用的实验研究。混凝沉淀-砂滤主要用于去除悬浮物质,去除率约为93%;活性炭主要去除难生物降解的可溶性有机物质,对COD、石油类、挥发酚和色度的去除率分别为60%、80%、80%和70%;反渗透主要去除无机盐类和一些残余有机物质,对TDS和无机盐的去除率分别为93%和85%。处理后回用水的TDS < 42mg/L, COD < 5mg/L, 硬度 < 80mg/L, 电导率 < 410 μ S/cm, SS、石油类、挥发酚、浊度和色度等指标均未检出,出水水质优于当地地下水,可以回用做锅炉补水或工艺用水。

关键词 橡胶废水, 深度处理, 再生回用, 工艺用水。

Study on Reuse of Rubber Industry Wastewater

You Zuoliang Jiang Zhanpeng Zhu Wanpeng

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The reuse of rubber industrial wastewater was studied in Rubber Factory, Qilu Petrochemical Company using the technological process of sedimentation with coagulation, activated carbon adsorption and reverse osmosis desalination selected by primary experiments. Results showed that the SS removal is 93%, COD, petroleum, volatile phenol, colour, TDS and inorganic salt are 60%, 80%, 80%, 70%, 93% and 85% respectively. The treated wastewater quality is almost equal with local groundwater in TDS, SS, total salinity, hardness, basicity, turbidity and chromaticity. Although the effluent is a little high in organic matter content, it can be reused as source water of processes water and boiler feedwater.

Keywords rubber industry wastewater, advanced treatment, wastewater reuse, processes water.

石化废水水量大,成分复杂,对环境污染严重。世界先进国家对石化废水的资源化研究已取得了较大的进展,特别是炼油废水的再生回用已在许多国家投入运行^[1,2]。但橡胶废水回用于生产的研究尚未见报道。本研究以齐鲁石化橡胶厂排放的工业废水为对象,进行了橡胶废水再生回用的实验研究。

1 废水概况与处理工艺

1.1 废水概况

位于山东省淄博市的齐鲁石化橡胶厂,工业废水排放量为200m³/h,其中80m³/h的丁苯废水经气浮处理后,与120m³/h的顺丁废水混

合,经沉淀隔油后,进行二级生物处理。本实验的研究对象为经生物处理后的外排废水。其水质COD一般在80—150mg/L,SS15—40mg/L,含盐1000—2000mg/L,含油2—10mg/L。

1.2 处理工艺

本研究采用如下工艺路线:



* 山东省科委资助项目。参加工作的还有戴中凯、张凤泉、张春桐、尚志强、姜清华和徐绍栋等同志
尤作亮:男,33岁,博士研究生

收稿日期:1997-05-21

2 实验装置与设计参数

实验设计流量160L/h, 实验装置如图1. 其中混凝沉淀机械混合罐 $D = 200\text{mm}$, $H = 240\text{mm}$, HRT 3min. 沉淀池采用PVC侧向流翼片斜板沉淀池, HRT 45min. 砂滤柱与活性炭柱 $D = 150\text{mm}$, $H = 2000\text{mm}$, 以石英砂为滤料, 装填高度800mm, 活性炭采用ZJ15型颗粒活性炭, 装填高度1200mm. 反渗透装置采用FSJ42-1. 22型聚砜酰胺卷式反渗透器, 运行压力0.55—0.98MPa, 淡水通量0.6—0.7 m^3/h , 单次回收率33%左右.

混凝剂采用SEG-2型液体聚合铝, 投加浓度300 mg/L . 以PAM为助凝剂, 投加浓度

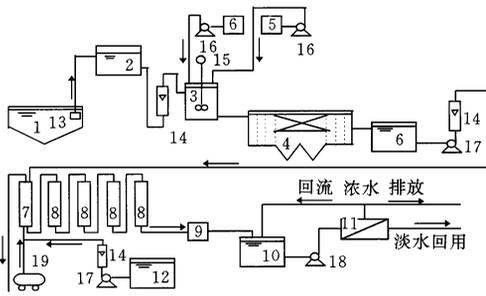


图1 实验装置

1. 二沉池 2. 高位水箱 3. 机械混合罐 4. 反应沉淀池 5. 药剂箱 6. 集水池 7. 砂滤柱 8. 碳柱 9. 精密过滤器 10. 集水池 11. 反渗透器 12. 集水池 13. 潜水泵 14. 流量计 15. 搅拌器 16. 加药泵 17. 离心泵 18. 高压泵 19. 空压机

3 mg/L . 反冲洗采用高速水流辅以压缩空气, 冲洗强度为13 $\text{L}/\text{s}\cdot\text{m}^2$, 冲洗周期约为20h.

3 运行结果与讨论

现场连续运行实验共进行了9个月. 以活性炭吸附饱和和再生一次为一个周期, 共运行3个周期, 取样分析数据7000多个.

3.1 COD

COD 一般从80—150 mg/L 降至0—5 mg/L , 总去除率95%以上. 其中, 混凝沉淀主要去除悬浮状态和胶体状态的COD, 约为总量的30%. 活性炭吸附主要去除溶解性难生物降解的COD, 约为总量的60%. 其饱和和吸附量为0.0591 kg/kg , 饱和周期约为97h. 反渗透则去除残余的溶解性高分子有机物, 约为COD总量的10%. 各运行周期对COD的去除结果见表1.

混凝沉淀-砂滤的处理对象为生物处理出水, 其COD可分为悬浮性COD和溶解性COD, 一般悬浮性COD可被全部去除, 而胶体和溶解性COD只能部分去除. 当原水溶解性COD过高时, 混凝沉淀出水COD较高, 使活性炭吸附负荷太大, 很快达到饱和状态. 因而, 二级生物处理出水COD不宜高于100—120 mg/L . 由于有机污染对反渗透膜有一定的损害, 其要求进水COD不宜大于15 mg/L , 即活性炭出水COD应控制在15 mg/L 以下.

表1 橡胶废水COD的去除效果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	变动范围		变动范围		变动范围	
	变动范围	均值	变动范围	均值	变动范围	均值
原水	90—250	135	85—190	130	95—111	105
混凝沉淀	60—150	99	50—145	92	80—87	84
砂滤	50—140	91	37—140	90	80—85	82
炭柱1	10—100	52	15—89	45	17—42	29
炭柱2	7—16	25	7—38	22	8—17	13
炭柱3	3—36	15	1—24	10	2—6	4
炭柱4	0—15	10	0—15	6	0—3	2
反渗透	0—5	3	0—3	2	0—3	2
运行时间/h	97.6		95.3		8.1(未完)	

由于原水已经生物处理, 所含 COD 主要由难生物降解有机物构成, 其去除主要依赖于活性炭吸附^[3]. 运行初期, 炭柱吸附容量大, 出水水质较好, 随着运行时间的延长, 吸附容量逐渐饱和, 出水水质变差, COD 升高, 直至超出反渗透装置的进水要求, 完成一个吸附周期.

3.2 浊度和色度

本实验主要以浊度代表 SS 的含量. 从分析结果(表2)看, 混凝沉淀-砂滤将原水的浊度由30左右降至2—4, 去除率为93%. 再经活性炭吸附即被完全去除. 在整个运行周期内, 炭柱2以后的出水浊度均检测不出. 色度一般由20度左右经混凝沉淀-砂滤降至16度, 再经活性炭吸附降至0度. 在整个运行周期内, 炭柱4以后的出水色度均检不出. 由于色度一般主要由溶解性物质形成, 混凝沉淀对其效果不佳, 而主要由活性炭吸附去除.

表2 橡胶废水浊度和色度的去除效果/度

项目	变动范围		均值		均值	
	变动范围	均值	变动范围	均值		
浊度	原水	13—17	24	22—63	36	26
	混沉	6—15	9	5—16	12	12
	砂滤	0—5	2	0—9	3	1
	炭柱1	0—1	< 1	0—1	< 1	< 1
	炭柱2	0	0	0	0	0
色度	原水	16—28	22	19—32	25	24
	混沉	9—19	13	16—24	20	19
	砂滤	6—16	10	14—22	18	18
	炭柱1	3—10	7	0—16	9	7
	炭柱2	1—6	3	0—10	7	1
度	炭柱3	0—2	< 1	0—3	1	0
	炭柱4	0	0	0	0	0

3.3 含油量与挥发酚

含油量高是石化废水的特征之一. 橡胶工业废水经生化处理后, 含油量仍在5mg/L左

右. 经混凝沉淀-砂滤处理约去除0.7mg/L, 占总量的15%. 再经3柱活性炭吸附, 降到检出限0.05mg/L以下. 其中炭柱1约去除总量的63%. 与此相似, 挥发酚由混凝沉淀-砂滤去除20%左右, 而由炭柱1去除总量的66%, 到炭柱3的出水, 挥发酚含量已在0.002mg/L的检出限以下(表3).

3.4 总溶解固体(Total Dissolved Solids, TDS)、电导率、硬度、碱度和可溶性SiO₂

橡胶废水的TDS以无机盐为主要成分, 主要由反渗透装置去除. 电导率是反映水体含盐量的一个指标, 在反渗透以前的各个工序中均在1500—2700 μ S/cm之间. 经反渗透处理后, 电导率降至310 μ S/cm. 同样, 硬度、碱度和可溶性SiO₂也主要由反渗透去除(表4). 其中硬度从225mg/L降至10mg/L, 去除率95%. 碱度从1.0mgN/L降至0.3mgN/L, 去除率70%. 可溶性SiO₂从10.4mg/L降至4.2mg/L, 去除率60%. 表明反渗透对硬度离子去除较彻底, 而对碱度和可溶性SiO₂的去降效果较差.

3.5 系统处理效果

橡胶工业废水深度处理的系统实验结果列于表5. 其最终出水水质与当地地下水相比, 含盐量、硬度、碱度、TDS、可溶性SiO₂、色度、浊度和SS等指标均较低, 挥发酚和含油量约与地下水相当, 有机物含量在系统运行初期与地下水相当, 而在运行后期, 由于活性炭吸附容量逐渐饱和, 出水有机物含量可能略高于地下水.

在进水水质不变的前提下, 处理系统中的混凝沉淀-砂滤和反渗透的处理效果一般与处理时间无关, 水质基本上保持稳定. 而活性炭吸附则随着上层活性炭吸附容量的逐渐饱和, 出水水质逐渐变差, 最后不能满足反渗透膜的进水要求. 从实验结果看, COD首先出现穿透现象, 而此时出水中的SS、浊度、含油量、挥发酚、色度等仍在检出限以下. 因而, 系统运行时可以COD作为处理水质的控制指标.

表3 含油量与挥发酚的去除结果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项 目	原水	混沉	砂滤	炭柱1	炭柱2	炭柱3	
含油量	变动范围	2.80—9.00	2.60—8.75	2.30—7.75	0.1—1.2	0.05—0.5	< 0.05
	均值	4.84	4.53	3.85	0.80	0.16	< 0.05
挥发酚	变动范围	0.03—0.11	0.027—0.09	0.024—0.08	0.002—0.02	0.002—0.006	< 0.002
	均值	0.064	0.054	0.051	0.009	0.003	< 0.002

表4 TDS、电导率、硬度、碱度和可溶性 SiO_2 的去除

项 目	TDS	电导率	硬度	碱度	可溶性 SiO_2	
	/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	/ $\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$	/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
原水	变动范围	1540—1770	1500—2700	185—250	0.7—1.4	8—13
	均值	1670	2023	225	1.0	10.4
反渗透 进水	变动范围	1500—1700	1500—2700	185—250	0.7—1.4	8—13
	均值	1580	2023	225	1.0	10.4
反渗透 出水	变动范围	30—42	205—410	5—80	0.2—0.4	3—6
	均值	34	310	10	0.3	4.2

表5 橡胶工业废水再生回用系统处理效果

项目	原水	混沉-砂滤	活性炭	反渗透	总去除率/%	地下水
pH	6.5—7.5			6.5—7.5		7.5
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25—40			20—35		
COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	80—150	90	15	0—5	> 95	0.32(OC)
含油量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2—9	4	< 0.03	< 0.03	99.9	
挥发酚/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5	0.05	0.001	0.001	98.0	0.001
SS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	25	4	0	0	100	
浊度/度	30	2	0	0	100	< 1
色度/度	20	16	0	0	100	< 5
硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	185—250			10	95	252
碱度/ $\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$	1			0.3	70	3.7
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1500—2700			310	85	450
SiO_2 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8—13			3—6	60	10.5

4 结论

橡胶工业废水经深度处理后,大部分水质指标明显优于当地地下水,可以用做锅炉补给水或工艺用水源水,能够实现橡胶工业废水的再生回用。反渗透装置用于废水处理在技术上是可行的。尽管国产反渗透膜在脱盐率、耐用性等方面不如国外同类先进产品,但如加强水质的预处理,严格操作管理,也可以应用于生产。

参 考 文 献

- 1 陈国民. 炼油及石油化工污水处理工艺的进展及污水回用. 齐鲁石油化工, 1986, (2): 41
- 2 Martin J.C. Integrated reuse-recycle treatment process applicable to refinery and petrochemical wastewaters. Engineering Science of Texas, 1972, 9(2): 12
- 3 尤作亮等. 橡胶废水的有机特性及其去除特点研究. 上海环境科学, 1996, 15(4): 25—27