

橡胶促进剂 CBS 废水处理的初步试验^{*}

侯小刚, 张显球, 王力友, 王以清

(南京师范大学动力工程学院, 210042, 南京)

[摘要] 采用絮凝、氧化、絮凝—吸附及蒸发浓缩法对高浓度难降解促进剂 CBS 废水进行的初步试验结果表明, 常用絮凝剂絮凝、Fenton 试剂氧化和絮凝—吸附处理对 CBS 废水都难以奏效, 而蒸发浓缩处理, COD 从 50 000 mg/L 降到 3 300 mg/L; 去除率达到 93.4%; 色度从 150 倍降到 0, 表明它是 CBS 废水一种有效的预处理方法。

[关键词] 促进剂 CBS, 絮凝, 氧化, 吸附, 蒸发, 废水处理

[中图分类号] X783.3; [文献标识码] B; [文章编号] 1672- 1292(2002) 02- 0066- 03

0 引言

促进剂 CBS (accelerator CBS) 是一种常用的后效性促进剂, 广泛应用于轮胎、胶鞋、胶管、胶带、电缆等各种橡胶制品中。

促进剂 CBS 由促进剂 M (accelerator M) 与环己胺水溶液混合后, 在搅拌下滴加次氯酸钠进行氧化反应制得, 反应式如下:



经上述反应首先制得半成品, 再经过滤、水洗、干燥而得成品^[1]。生产废水主要来源于水洗工序和过滤母液, 所排放的废水盐分高、COD 浓度高, 废水主要含多种杂环有机物, 难降解, 难生化, 属于高浓度难降解有机废水。目前, 尚未见文献报道该类废水的治理研究, 因此, 开展该类废水的治理研究, 开发其有效治理技术具有重要现实意义。

1 试验与讨论

1.1 废水来源与水质

试验用水取自南京化工厂促进剂 CBS 废水池, 其水质见表 1。

表 1 橡胶促进剂 CBS 废水水质				
参数	COD 浓度/(mg/L)	Cl ⁻ /(mg/L)	色度/倍	pH
值	50 000	100 000	150	8.5

1.2 絮凝法试验

本试验需要的药品有: FeSO₄·7H₂O 和 MgSO₄·7H₂O 均为分析纯, 中国联试化工试剂有限公司生产; 聚铝(PAC), 工业品; Ca(OH)₂, 分析纯, 上海奉贤试剂厂。

分别取 100 mL 废水于 4 个烧杯中, 分别投入 0.02 g、0.05 g、0.1 g、0.15 g 絮凝剂, 搅匀并加 Ca(OH)₂ 调节 pH 值, 对絮凝剂 FeSO₄·7H₂O、聚铝、MgSO₄, pH 分别控制在 9~10、7~8 和 12 左右, 待形成絮状物后, 过滤, 取滤液测定 COD。COD 测定采用重铬酸钾法, 色度采用稀释倍数法^[2]。试验结果见图 1。

^{*} 收稿日期: 2002- 01- 19。
基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金项目(2000DLY0002SJ1)。
作者简介: 侯小刚, 1956- , 南京师范大学动力工程学院院长, 副教授, 主要从事热能工程及“三废”处理技术的教学与研究。

絮凝试验结果表明,3种常用絮凝剂中,FeSO₄ 的处理效果最好,但 COD 的去除率也只有 22% 左右.可以说这 3 种常用絮凝剂对 CBS 废水的处理效果都较差,不适合用来处理促进剂 CBS 废水.

1.3 Fenton 试剂氧化试验

Fenton 试剂具有很强的氧化性,可以氧化很多有机物.其氧化效果主要与试剂的组成(即 FeSO₄ 与 H₂O₂ 的比例)、温度、pH、反应时间有关.本试验在 pH= 3、温度为 45℃、反应时间为 3 h 的情况下初步研究 Fenton 试剂的组成对 CBS 废水处理效果的影响.

各取 100 mL 废水分别投加一定量的 FeSO₄·7H₂O 和 H₂O₂(30%),控制 pH 在 3 左右,在 45℃ 左右恒温反应 3 h 后,加 Ca(OH)₂ 控制 pH 7~8,曝气 20 min 后过滤.取滤液测定 COD.试验结果见表 2.

表 2 说明 Fenton 试剂的组成对废水的处理效果有一定的影响,当 FeSO₄ 的投加量为 1 000 mg/L, H₂O₂ 的投加量为 40 mL/L 时效果较好,但 COD 去除率也只达到 35.4%,废水 COD 仍高达 32 000 mg/L 以上,对后续处理十分不利.

1.4 絮凝—吸附处理

取 800 mL 废水(COD= 50 000 mg/L),加入 0.4 g FeSO₄ 絮凝后过滤得滤液.各取 100 mL 滤液,投加一定量的颗粒活性炭,于磁力搅拌器上轻搅 1 h 后过滤,取滤液测定 COD.试验结果见表 3.

从絮凝—吸附组合工艺处理的试验结果来看,处理效果仍不理想,COD 去除率最好也只有 36.2%,出水 COD 仍然很高,而且活性炭的价格比较昂贵,再生困难,因此该法亦不可取.

1.5 蒸发浓缩处理

从污染物的物化性质来看,促进剂 M 和 CBS 是结晶物,唯有液态环己胺是液体,而其沸点为 134℃,因此可以考虑对废水进行常压蒸发浓缩处理.

取 700 mL 废水于 1 500 mL 的烧瓶中进行蒸发,控制火力使蒸发过程平稳进行,依次对短时间内馏出的液体(蒸馏初期每馏出 50 mL 作一个水样,末期 100 mL 作一个水样)进行 COD 测定,试验结果见图 2.

图 2 表明最初的馏出液(第一个 50 mL 水样)COD 浓度最高,约 5 300 mg/L,然后就下降到 2 800 mg/L,以后略有增加,处在 3 000~ 3 300 mg/L 范围内.由于环己胺与水在 96.4℃ 处会形成共沸^[3],所以在蒸馏的最初,大部分的环己胺和挥发性有机物都进入了馏出液,COD 浓度是最高的,随后由于浓液中环己胺和挥发性有机物含量的减少,馏出液

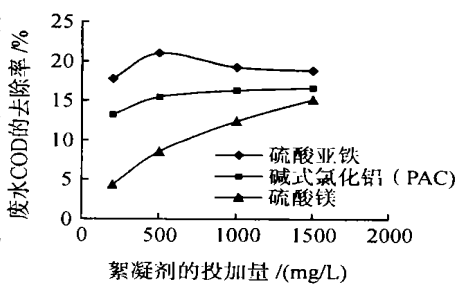


图 1 3 种常见絮凝剂对 CBS 废水的处理效果

表 2 Fenton 试剂的组成对废水处理效果的影响

Fenton 试剂的组成		出水 COD/ (mg/L)	COD 去除率/ %
FeSO ₄ /g	H ₂ O ₂ /(mL)		
0.05	2	35 646	28.7
0.05	4	33 715	32.6
0.1	2	34 450	31.1
0.1	4	32 303	35.4

表 3 絮凝—吸附处理结果

吸附剂投加量/g	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
0.1	33 150	33.7
0.2	32 553	34.9
0.3	31 906	36.2

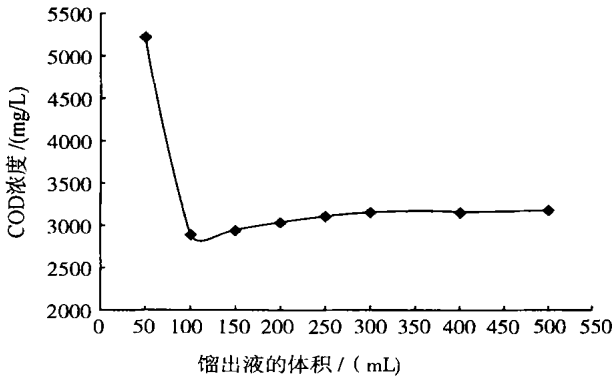


图 2 馏出液 COD 浓度曲线

COD 就很快下降. 后期由于浓缩液温度会略有上升, 挥发出来的有机物会略有增加, 引起馏出液 COD 浓度也略有上升.

将各样混合均匀得到馏出混合液, 测试 COD 和色度, 结果见表 5.

表 5 说明, 废水经蒸馏后, 色度及盐分基本上去除, COD 从 50 000 mg/L 降到 3 300 mg/L, COD 去除率达到 93. 4%, 虽然 COD 浓度尚未达到排放标准, 但比较容易作下一步处理. 已开展的生化试验表明蒸馏出水可以采用生化法进一步处理. 此外, 蒸馏得到的结晶渣, 经厂方分析主要为促进剂 M、CBS 与 NaCl, 目前正在进一步做回收利用的研究.

表 5 馏出混合液的 COD 与色度

数据名称	原水	馏出混合液	去除率/ %
COD/(mg/L)	50 000	3 300	93. 4
色度/ 倍	150	0	100
Cl ⁻ /(mg/L)	100 000	12	~ 100

2 结论

- (1) 促进剂 CBS 生产废水属高浓度难降解废水, 常规的絮凝、氧化和吸附都难以奏效.
- (2) 采用蒸发浓缩处理, COD 可从 50 000 mg/L 降到 3 300 mg/L, COD 去除率达到 93. 4%, 色度可从 150 倍降到 0, 表明它是 CBS 废水一种有效的预处理方法.

[参考文献]

[1] 武振宇, 王翠珍, 张跃. 硫化促进剂 CBS 合成新工艺[J]. 河北化工. 1997(4): 13~ 15.
[2] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社. 1989.
[3] 张伟. 环己胺水分超标原因及解决办法[J]. 化学工业与工程技术, 1995(4): 41~ 43.

Preliminary Experiments on Accelerator CBS Wastewater Treatment

Hou Xiaogang, Zhang Xianqiu, Wang Liyou, Wang Yiqing

(College of Power Engineering, Nanjing Normal University, 210042, Nanjing, PRC)

Abstract: The experiments on heavy concentration accelerator CBS wastewater have been conducted by adopting flocculation, oxidation, flocculation-adsorption and distillation process. The experimental results showed flocculation with FeSO₄, PAC, and MgSO₄ and oxidation with Fenton agent and flocculation- adsorption(FeSO₄, activated carbon) are little effective, but distillation is very effective. The COD concentration is reduced from 50 000mg/ L to 3 300mg/ L and the total removal efficiencies is up to 93. 4%, the colourity is decreased from 150 to 0. It is suggested that the method can become an effective pre-treatment method.
Key words: accelerator CBS, flocculation, oxidation, adsorption, distillation, wastewater treatment

[责任编辑: 孙德泉]