

乳胶制品生产过程的污水治理初探

黄 凡

(中山大学城市与资源规划系, 广州 510275)

摘 要 通过对广州第十一橡胶厂生产过程中产生的污水水质、水量进行分析调查和治理试验,探讨了治理污水的化学反应机理.在此基础上提出合理经济的治理方案并加以实施,使其污水排放达到国家规定的排放标准.

关键词 乳胶, 化学耗氧量, 氧化, 絮凝

广州第十一橡胶厂主要生产气球、手套、避孕套等乳胶制品.在生产过程中,冲洗配料容器、设备、半成品、成品以及乳胶制品的水硫化,表面处理会产生大量的污水.生产所用的原料不同,污水水质也不同.治理前全厂混合污水常年监测结果表明,污水中化学耗氧量(COD_r)值一般在 200~400mg/L 范围内,超过国家规定(GB8978-88)的污水排放标准(100mg/L).污水中其余污染物指标均符合国家排放标准.根据该厂污水的情况,治理的关键是解决污水的化学耗氧量过高的问题.

1 污水情况

1.1 配料污水

配料污水是生产过程中冲洗配料容器、设备及配料车间地面所产生的污水,内含有胶乳及各种配合剂.由于污水中含有的胶体颗粒很小(0.01~1mm)而且带电,为保持电中性,在其周围吸附异号离子形成稳定的双电层结构,胶体颗粒难沉降,致使污水呈乳浊状态.此类污水为间歇排放.

1.2 冲洗污水

冲洗污水是生产过程中冲洗半成品、成品、水硫化,表面处理,干燥脱模等工序排出的污水,主要含有凝固剂、配合剂、填充剂等,呈悬浊状态,为连续不稳定排放.

以上两类污水混合后,胶乳与凝固剂相互作用,在流动过程中胶乳缓慢凝聚成块.

1.3 各车间污水水质、水量监测

(1)以天然胶乳为原料的车间,集中配料时的配料污水 COD_r 为 346~2240 mg/L,水量 7~8 m³/d.分车间配料时的配料污水:二车间, COD_r 为 220~1200 mg/L,水量为 2 m³/d;三车间, COD_r 为 103~3279 mg/L,水量为 2 m³/d;四车间, COD_r 为 537~918 mg/L,水量为 3 m³/d;五车间, COD_r 为 484~682mg/L,水量为 3 m³/d.

(2) 以天然胶乳为原料的车间冲洗污水见表 1.

表 1 冲洗污水量

Tab. 1 The quantity of washing waste

车间工序	COD _{Cr} /mg ^o L ⁻¹	污水中主要污染物	水量 /m ³ ·d ⁻¹
二车间	90	凝固剂, 配合剂	273
三车间生产线	47~ 90	氨, 填充剂	302
三车间离心机	184~ 2214	胶乳	2
四车间处理	90~ 104	HCl, HClO, Na ₂ S ₂ O ₃	346
四车间手工线	500~ 1690	胶乳, 凝固剂	6
五车间	112~ 144	凝固剂, 淀粉	151

(3) 以丁基胶为原料的六车间配料污水, COD_{Cr}为 700~ 11074mg/L, 水量为 3m³/d. 冲洗污水, COD_{Cr}为 22~ 78mg/L, 水量为 276m³/d.

从以上监测结果可看出, 配料污水与含胶乳的冲洗污水 COD_{Cr}值高. 这是因为胶乳的异戊二烯结构中不饱和键在断裂时需要消耗大量的氧化剂而致. 但这部分水的水量不大, 约 20m³/d. 含凝固剂及配合剂为主的冲洗污水, COD_{Cr}值一般都在 100mg/L左右, 混合后, COD_{Cr}小于 100mg/L, 可以直接排放.

2 治理方法的选择

2.1 物理法

此方法是利用物理作用分离污水中主要呈悬浮状态的污染物质, 在处理过程中不改变其化学性质. 处理技术有: ①沉淀 (重力分离); ②筛滤 (截留); ③气浮 (将空气打入污水中, 有时为提高效果需向污水投加混凝剂); ④反渗透. 利用物理法对本厂污水进行沉降的曝气试验, COD_{Cr}去除率仅为 10%. 这是因为污水中的胶体微粒较小, 而且具有较稳定的双电层结构, 难以借助重力的作用而沉降, 再则污水中含有许多可溶性的配合剂, 单纯用物理法难以将污染物除去.

2.2 生物法

污水的生物处理法, 就是利用微生物新陈代谢功能, 使污水中呈溶解和胶体状态的有机污染物降解并被转化为无害的物质, 使污水得以净化, 处理工艺有: (1) 活性污泥法; (2) 生物膜法. 由于生物法占地面积大, 而该厂地处市区, 场地有限, 故不适用.

2.3 化学法

污水的化学处理法就是利用化学反应作用来分离. 回收污水中的污染物, 或使其转化为无害的物质, 处理技术有: (1) 混凝法, (2) 中和法; (3) 氧化还原法; (4) 电解法; (5) 吸附法; (6) 电渗析法; (7) 汽提法; (8) 吹脱法; (9) 萃取法等.

由于单纯物理法及生物法均不适用, 作者试用化学药物法来治理该厂污水.

3 污水治理步骤

3.1 治理药剂的选择

从污水水质分析监测结果可以看出,要解决该厂污水中化学耗氧量过高的问题,关键是要解决配料污水及含胶乳的冲洗水中化学耗氧量过高的问题.可采用两种方法:

(1) 将污水中的污染物分离除去; (2) 用强氧化剂氧化污水中的还原物质,采用试剂 CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeCl_3 和氯气对配料污水进行治理试验,结果见表 2.

表 2 配料污水治理药剂选择试验

Tab. 2 The dose selecting test for the treatment of compounding waste

污水来源	加入药物	COD_{Cr} 去除率 %	COD 值测定方法	污水来源	加入药物	COD_{Cr} 去除率 %	COD 值测定方法
二至五车间	CaCl_2	69.7	COD_{Mn}	六车间	CaCl_2	61	COD_{Mn}
	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	68.2	COD_{Mn}		$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	74~91	COD_{Mn}
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	86	COD_{Cr}		Cl_2	80	COD_{Mn}
	AlCl_3	不明显	COD_{Cr}				
	FeCl_3	不明显	COD_{Cr}				
	Cl_2	76.4	COD_{Mn}				

从表 2 的试验数据可看出: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 氯气对配料污水有较好的治理效果. 因为 CaCl_2 价格较高, 氯气是有毒气体, 贮存、运输和使用较不便. 因此, 作者采用 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 来作为污水处理剂.

3.2 污水治理试验

治理污水的化学反应机理是氧化-絮凝, 含胶乳的污水加入 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 或者 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 后, 电离产生的金属阳离子 Ca^{2+} 或 Al^{3+} 破坏了胶体溶液的双电层结构, 使胶乳凝聚并浮于液面 ($d < 1$). ClO^- 具有一定的氧化性, 可将污水中的一些还原物质氧化, 破稳定后沉降下来. 通过处理装置分离污水中的污染物, 就可以达到降低 COD_{Cr} 的目的. 下面是在各车间进行的试验.

(1) 在各车间出水口取配料污水进行氧化-絮凝试验, 沉淀时间均为 2h, 氧化剂为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 絮凝剂为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 试验结果见表 3.

从试验结果可看出, 三车间配料污水经 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 絮凝处理后由乳白色变成无色透明, COD_{Cr} 去除率在 85% 以上, 出水的 COD_{Cr} 值小于 100mg/L , 可达到国家排放标准. 投药量以 200mg/L 为佳. 四车间的配料污水颜色随产品着色不同而呈粉红色、红色、黑色; 污水处理效果与水质的关系很大, 污水呈淡红色或粉红色, 经絮凝处理后 COD_{Cr} 去除率在 75% 以上; 污水呈灰色或灰黑色, 经絮凝处理后 COD_{Cr} 去除率在 50% 以上, 但出水仍不能达标. 投药量以 200mg/L 为佳. 六车间的配料污水进行处理时先加入 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 进行氧化之后加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行絮凝, COD_{Cr} 去除率为 75%, 出水的 COD_{Cr} 仍很高, 不能达标.

(2) 混合配料污水的氧化-絮凝试验. 将各车间配料污水按 1:1 比例混合, 进行氧化絮凝试验, 沉淀时间为 2h, 结果见表 4.

表 3 各车间配料污水氧化—絮凝试验结果¹⁾

Tab. 3 The test results of oxidation-coagulation for compounding waste from each workshop

样品 编号	Ca(ClO) ₂ /mg° L ⁻¹	Al ₂ (SO ₄) ₃ /mg° L ⁻¹	COD _{Cr} /mg° L		浊度 /mg° L ⁻¹		pH		外观 (颜色)		去除率 /(%)	
			前	后	前	后	前	后	前	后	COD _{Cr}	浊度
3- 1 ²⁾	0	100	3279	75	138	16	6. 8	6. 3	乳白	无色透明	97. 7	88. 4
3- 1	0	200	3279	54	138	14	6. 8	6. 4	乳白	无色透明	98. 4	89. 9
3- 2	0	100	530	69	176	19	8. 2	6. 0	乳白	无色透明	87	89. 2
3- 2	0	200	530	69	176	19	8. 2	6. 0	乳白	无色透明	87	89. 2
4- 1	0	100	430	70	540		8. 2		粉红	淡红透明	83. 7	
4- 1	0	200	430	65	540		8. 2		粉红	淡红透明	84. 9	
4- 2	0	100	565	121	760	8	9. 2		深粉红	淡红透明	78. 6	98. 9
4- 2	0	200	565	132	760	52	9. 2		深粉红	淡红透明	76. 7	92. 6
4- 3	0	100	538	535	721	446	10	8. 9	灰色	灰色	0. 56	38. 1
4- 3	0	200	538	227	721	7	10	7. 4	灰色	淡灰透明	57. 8	99
4- 4	0	200	946	228	693	10	10. 2	8. 6	黑灰色	淡灰透明	75. 9	98. 6
6- 1	500	100	6330	1520	102	6	9. 9	11. 9	乳白	透明	76	94. 1
6- 1	500	200	6330	1501	102	7	9. 9	12. 3	乳白	透明	76. 3	93. 1
6- 2	500	100	8894	2282	225	26	12. 2	12. 8	乳白	透明	74. 3	88. 4
6- 2	500	200	8894	2296	225	27	12. 2	13. 81	乳白	透明	74. 2	88. 0

注: 1) 表中“前”表示加药前污水状况,“后”表示加药后的污水状况; 2) 3, 4, 6表示车间

表 4 混合配料污水氧化—絮凝试验结果

Tab. 4 The test results of oxidation-coagulation for the total compounding waste of all workshops

样品	Ca(ClO) ₂ /mg° L ⁻¹	Al ₂ (SO ₄) ₃ /mg° L ⁻¹	COD _{Cr} /mg° L		浊度 /mg° L ⁻¹		pH		外观		去除率 /(%)	
			前	后	前	后	前	后	前	后	COD _{Cr}	浊度
1	500	100	2062	660	98	17	4. 4	4. 3	淡红色	透明	68. 0	82. 7
1	500	200	2062	677	98	23	4. 4	3. 8	淡红色	透明	67. 2	76. 5
2	500	100	2168	662	602	29	9. 2	12. 6	灰色	透明	69. 5	95. 2
2	500	200	2168	801	602	32	9. 2	12. 0	灰色	透明	63. 1	94. 7
3	500	100	1741	528	784	80	9. 3	11. 2	灰色	浅灰透明	69. 7	89. 8
3	500	200	1741	344	784	20	9. 3	11. 8	灰色	透明	80. 2	97. 5

从试验结果可看出,混合配料污水经氧化絮凝处理后,COD_{Cr}大大降低,但仍不能达标.考虑到全厂配料污水及含胶乳为主的污水总量不是很大(20t/d),在车间出水口处经氧化絮凝处理后,COD_{Cr}值已大大降低,再与其它大量的冲洗水混合一起,根据物料衡算COD_{Cr}值可以达到100mg/L以下.投药顺序为Ca(ClO)₂→Al₂(SO₄)₃,投药量为Ca(ClO)₂

以 500mg/L 或饱和溶液为宜, $Al_2(SO_4)_3$ 以 200mg/L 为宜.

3.3 治理设施

由于该厂地处市区, 场地有限, 不可能建造大型的污水处理设施, 因此采用分车间治理的方法; 在各车间的污水排放口设污水处理池、投药池. 根据各车间的水质水量, 进行投药絮凝、隔油、隔渣. 污水经车间污水处理池初步处理后排入地下约 $400m^3$ 的防空洞内, 与手套表面处理工序产生的具氧化性的次氯残液 (ClO^-) 充分混合, 缓冲沉淀后再排入厂总下水道. 在厂总下水道出口处经再次隔渣隔油, 调节 pH 值后排出厂外. 整套设施均采用自然位差, 连续式加药方式, 不需要使用动力, 节约了资金、场地和动力.

4 治理效果及结论

根据对各车间污水试验及物料衡算的结果在各车间出水口处的污水处理池进行投药, 在厂总排水口处取水样进行监测, COD 值均在 100mg/L 以下.

从 1988 年底这套污水处理设施投入运行至 1990 年广州市环保办对该项目进行验收, 其间对厂总排水口的污水进行多次监测. 污水的 COD_{Cr} 值为 47.1~89.7mg/L^①. 处理后的污水达到国家规定的排放标准, 达到设计能力, 收到预期效果.

这套污水治理设施的运行, 每年可使该厂免交排污费 4 万元, 为该厂创清洁文明工厂, 升国家二级企业创造了条件.

污水水质的调查分析和治理试验以及污水设施的建成投药运行结果表明, 用氧化—絮凝法治理含有乳胶的污水是有效的. 在经济上是合理的、可行的.

参 考 文 献

- 1 中国环境监测总站. 污染源统一监测分析方法废水部分. 北京: 中国标准出版社. 1983

A Preliminary Study on the Treatment of Waste Water from Latice Production

Huang Fan^{**}

Abstract On the basis of sample analysis and treatment test for water quality and amount of waste water from Latice Production of the No.11 rubber factory of Guangzhou, the paper discusses the chemical reaction mechanism of waste water treatment. Reasonable and economic treatment strategies are suggested and put into action, which allows the discharge meet the state standards.

Keywords latices, COD, oxidation, coaglation

① 广州市环境监测中心站水质监测报告, 1988. 12. 29-1990. 11. 14

** Department of City and Resoure Planning, Zhongshan University, Guangzhou 510275