

蒸馏-吸附法处理橡胶促进剂废水

王力友, 张显球

(南京师范大学动力工程学院, 江苏 南京 210042)

摘要 采用蒸馏-吸附法对高浓度难降解橡胶促进剂 CBS 废水进行了试验研究。结果表明:该组合工艺十分有效, $\rho(\text{COD})$ 从 40 000 mg/L 降到 150 mg/L 以下, COD 总去除率达到 99.6% 以上, 色度从 150 倍降到 0, 脱色率达到 100%, 出水可以达标排放。

关键词 蒸馏 吸附 活性炭 促进剂 CBS 废水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: B 文章编号: 1004-693X(2006)01-0092-03

Application of distillation-adsorption process to treatment of accelerator CBS wastewater

WANG Li-you, ZHANG Xian-qiu

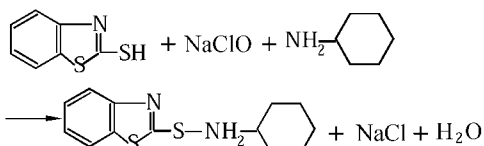
(Power Engineering College of Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: The distillation-adsorption process was used to treat non-degradable accelerator CBS wastewater of high concentration. It is demonstrated that the combined process is very effective. The concentration of COD decreased from 40 000 mg/L to lower than 150 mg/L, and the total removal efficiency was beyond 99.6%. The colourity reduced from 150 to 0, and its removal efficiency was approximately 100%. The water quality of the treated water is within the standard and can be discharged directly.

Key words distillation; adsorption; activated carbon; accelerator CBS; wastewater treatment

橡胶促进剂 CBS(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺, 英文名 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, 废水中含多种杂环有机物, 难降解, 难生化, 属于高浓度难降解有机废水。目前, 该类废水的治理缺乏有效

治理技术。本文采用蒸馏-吸附组合工艺对促进剂 CBS 废水进行了反复试验研究, 取得了满意结果。

1 试验部分

1.1 废水来源与水质

试验用水取自南京化工厂橡胶促进剂 CBS 车间废水池, CBS 废水水质的各项指标分别为: $\rho(\text{COD})$ 为 40 000 ~ 50 000 mg/L, $\rho(\text{Cl}^-)$ 为 100 000 mg/L, 色度 150 倍, pH 值为 9 ~ 10。

1.2 主要器材

分析天平、烧瓶、冷凝管、可调电炉、烘箱、pH 计等。活性炭为上海活性炭厂生产的果壳类破片状活性炭。

1.3 试验方法

蒸馏: 取 700 ml(重 760 g)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,馏出蒸汽冷凝后作为出水进行 COD 和色度测定,浓缩液进行冷却结晶处理。废水 COD 测定采用重铬酸钾法,色度采用稀释倍数法^[2]。

吸附:各取 100 mL 馏出液,调节 pH 值,分别加入 1.0 g 活性炭,振荡 15 min 后取样测定 COD。动态吸附采用小型玻璃柱($\varnothing = 32 \text{ mm}$, $H = 400 \text{ mm}$),加入 80 g 活性炭做成活性炭吸附柱。进水调节 pH 值后从高位瓶以一定的流速流经吸附柱,控制废水在柱中的停留时间 1 h 左右,测定出水的 COD 浓度。

2 试验结果与讨论

2.1 废水的蒸馏处理

2.1.1 蒸馏方法的选择

从促进剂 CBS 及其生产原料的物化性能(见表 1)来看,引起污染的主要物质促进剂 M 和 CBS 都能结晶析出,唯有环己胺是液体,而其沸点为 134°C ,因此可以考虑对废水进行常压蒸馏处理,经过反复试验,表明该法十分有效。

表 1 促进剂 CBS 及引起污染的生产原料的物化数据

形态	熔点/ $^\circ\text{C}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	沸点/ $^\circ\text{C}$
针状或片状结晶(促进剂 M)	180~182	1.42	/
结晶粉末(促进剂 CBS)	93~100	1.31~1.34	/
液态(环己胺)	/	/	134

2.1.2 直接蒸馏处理结果

在废水直接蒸馏过程中,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,后期每 100 mL 作一个水样)进行 COD 浓度测定,试验结果见图 1。

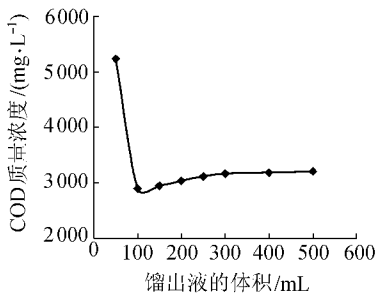


图 1 馏出液 COD 浓度曲线

图 1 表明最初的馏出液(第一个 50 mL 水样) $\rho(\text{COD})$ 最高,约 5300 mg/L ,然后就下降到 2800 mg/L ,以后略有增加,处在 $3000 \sim 3300 \text{ mg/L}$ 范围内。这是由于环己胺与水在 96.4°C 处会形成共沸^[3],所以在蒸馏的最初阶段,大部分的环己胺和挥发性有机物都进入了馏出液,COD 浓度最高,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 $\rho(\text{COD})$ 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 $\rho(\text{COD})$ 也略有上升。

将各样混合均匀得到馏出混合液,测试 $\rho(\text{COD})$ 和色度,结果见表 2。

表 2 馏出混合液的 $\rho(\text{COD})$ 与色度及盐分浓度

数据名称	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	色度/倍	$\rho(\text{Cl}^{-}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
原水	50000	150	100000
馏出混合液	3300	0	12
去除率/%	93.4	100	~100

由表 2 可见,废水经蒸馏后其 $\rho(\text{COD})$ 、色度及盐分大大降低,容易进行后续处理。

2.1.3 pH 值对蒸馏处理效果的影响

对 700 mL 废水用硫酸调节不同 pH 值后进行蒸馏,待馏出液达到 500 mL 时结束。测定其 $\rho(\text{COD})$,结果见图 2。

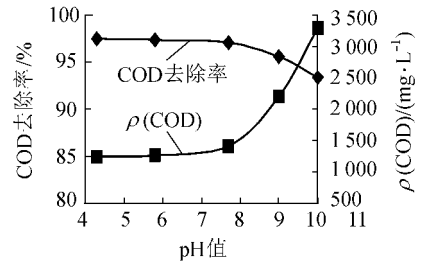


图 2 pH 值对馏出液 $\rho(\text{COD})$ 的影响

由图 2 可知,调整废水中 pH 值对蒸馏处理的效果影响显著。当 pH 值从原水时的 10 左右降到 7.5 以下时,馏出液的 $\rho(\text{COD})$ 也降到最低,去除率上升到最高,达 97% 以上。原因在于加入硫酸后,酸与环己胺发生中和反应,生成盐类物质而大大减少了废水中的挥发性物质。实际蒸馏时可将 pH 值控制在 $7 \sim 7.5$,馏出液的 pH 值经测定在 $7.5 \sim 8$ 之间。这样设备不需要防腐,而且少量挥发出来的环己胺对设备还具有缓蚀效应。

2.1.4 蒸汽喷射热泵蒸馏

实际应用时若采用简单蒸馏,有 3 个缺点:①热耗很高,面临一个成本问题;②南京化工厂提供的蒸汽为 0.8 MPa 的饱和蒸汽,而 CBS 废水的沸点较低(实测为 110°C),用此新鲜蒸汽加热,温差过大易引起液泛现象,影响分离效果;③顶部蒸汽冷凝需消耗大量冷却水,带走大量的冷凝潜热。有一种改进的工艺是采用蒸汽压缩式热泵蒸馏技术,其流程见图 3。将馏出蒸汽(称引射蒸汽)引射至蒸汽喷射压缩机中与工作蒸汽混合后,经扩压管进行绝热压缩,使混合蒸汽的压力提高到高于蒸馏压力,而后进入蒸馏釜重新作为蒸馏热源。采用蒸汽喷射热泵蒸馏与简单蒸馏相比,可使新鲜蒸汽消耗量减少,同时不用

另外设置冷凝器,节省了冷却水的消耗量,经计算可降低 40% 的费用。

3 运行费用估算

3.1 热泵蒸馏费用估算

蒸汽喷射压缩式热泵蒸馏系统,主要设备是蒸馏釜、蒸汽喷射压缩器和预热器。这些设备结构简单,不需防腐,设备投资成本较低。蒸汽喷射器无转动部件,运行操作方便。其运行费用主要是加热所需的蒸汽,按每吨蒸汽(0.8 MPa)55 元计算,CBS 废水处理约 30 元/m³。

3.2 活性炭吸附费用估算

活性炭吸附处理废水的主要费用为活性炭材料和再生费用,按活性炭 5 000 元/t、平均使用寿命 3 a 左右估算,活性炭可累计处理 CBS 废水 3 500 m³/t,即 CBS 废水处理约为 2 元/m³。

3.3 蒸馏-吸附法处理 CBS 废水费用的估算

综合以上两点,蒸汽热泵蒸馏后再用活性炭吸附处理橡胶促进剂 CBS 废水,总的运行费用约为 32 元/m³,具有一定的经济性。

4 结论

a. 促进剂 CBS 生产废水是一种高浓度难降解有机废水,采用蒸馏-吸附组合工艺对其进行处理十分有效, $\rho(\text{COD})$ 可从 40 000 mg/L 降到 150 mg/L, COD 总去除率达到 99.6%,色度从 150 降到 0,脱色率达到 100%,出水达到国家二级排放标准(GB8978—1996)。

b. pH 值对蒸馏处理的效果影响显著。当 pH 值 < 5.5 时,处理效果最好,主要是由于易挥发的环己胺与酸反应生成盐的缘故。

c. 弱酸性条件下活性炭吸附效果好,动态吸附试验表明,当满足 $\rho(\text{COD}) < 150 \text{ mg/L}$ 时,每吨活性炭可处理废水 106 m³ 左右。

d. 该工艺设备简单,投资省,特别是对馏出蒸气综合利用后,运行费用明显降低,估计 CBS 废水处理约 32 元/m³,可以说在尚未出现更好治理技术之前,该工艺具有一定的实际应用前景。

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] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第3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.

(收稿日期 2005-06-22 编辑 高渭文)

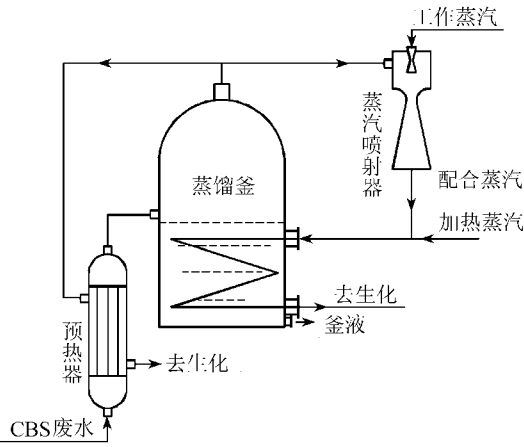


图 3 蒸汽喷射压缩热泵蒸馏流程

2.2 活性炭吸附处理

馏出液的 $\rho(\text{COD})$ 在 1 100 mg/L 左右,尚未达到国家排放标准,考虑到水中主要存在一些挥发性的溶解性有机物,因此采用活性炭进行吸附处理。

2.2.1 pH 值对吸附效果的影响

pH 值对活性炭吸附效果的影响见图 4。从图 4 可知,在弱酸性情况下活性炭的吸附效果好,在 6~8 的范围内变化不大。由于馏出液 pH 值控制在 7 左右,因此吸附进水可以不再调整 pH 值。

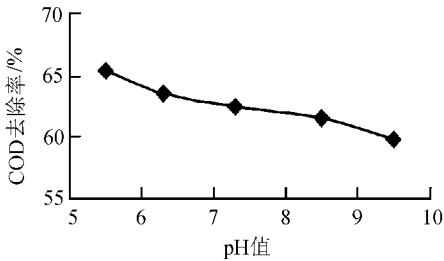


图 4 pH 值对吸附效果的影响

2.2.2 动态吸附效果

将吸附试验用水的 pH 值控制在 7 左右,连续通过活性炭吸附柱,控制停留时间 1 h 左右,不断测定出水的 $\rho(\text{COD})$,得到吸附穿透曲线,见图 5。当满足 $\rho(\text{COD}) < 150 \text{ mg/L}$ 时,出水为 8.5 L,折合活性炭可处理废水 106 m³/t 左右。

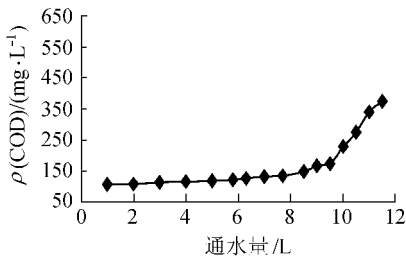


图 5 吸附柱穿透曲线