

橡胶废水工业试验研究

杨晓奕¹ 蒋展鹏¹ 万志强²

(1 清华大学环境科学与工程系,北京 100084; 2 齐鲁石化公司研究院,济南 255400)

摘要 针对合成橡胶废水特别是丁苯橡胶废水悬浮物浓度高,成分复杂,可生化性差,难以达到国家排放标准等问题,对齐鲁石化橡胶废水气浮-厌氧酸化-好氧处理工艺各单元进行了优化。建立了气浮工段加药量与浊度的关系;强化了厌氧酸化工段的污泥活性;调整了好氧段的 COD 负荷。为了增强微生物的活性,改善污泥的沉降性能,在好氧段加入 FeSO_4 。工业试验结果表明,COD 和 BOD 去除率分别为 83.5%~87.9%和 93.6%~95.2%,生化出水 COD 小于 150 mg/L,BOD 小于 20 mg/L,SS 小于 70 mg/L,达到了国家排放标准。

关键词 橡胶废水 气浮 厌氧酸化 活性污泥

丁苯橡胶废水中含有 30 多种化学助剂和苯系物,生化性能较差,一直是橡胶废水处理的难点。齐鲁石化公司橡胶厂废水处理系统采用气浮-厌氧酸化-好氧处理合成橡胶废水。该工艺路线小试结果表明是可行的,但实际工业运行过程中存在 COD 严重超标问题。为此进行了橡胶废水的工业试验研究,目的是查明制约废水处理达标排放的主要原因,对现有废水处理系统进行优化,保证橡胶废水的达标排放。

1 橡胶废水的特点

齐鲁石化公司橡胶厂主要生产顺丁苯橡胶、丁苯橡胶以及作为其原料的碳四和胶乳,废水主要是丁苯橡胶废水,其主要污染物及水质情况见表 1。

从表 1 可知,齐鲁石化公司合成橡胶废水主要特点:成分复杂,生产中加入多种原料,聚合反应中又同时生成各种不同分子量的高聚物,因此废水中污染物较多,含有难生物降解且难自然沉降的胶乳等物质。丁苯橡胶废水含有大量苯系物,可生化性较差;且生产过程中加入乳化剂、调节剂、防老

化剂等原料。这几种物质大部分属于表面活性剂,长期以来一直被认为是难生物降解的物质,且容易形成泡沫,影响生化反应。

2 处理方案分析

2.1 现有废水处理场运行情况及存在问题

废水处理工艺采用气浮-厌氧酸化-好氧处理工艺。胶乳废水经硫酸铝混凝沉淀处理后与丁苯橡胶废水混合进行气浮,上清液加入氨氮、磷等营养盐流入酸化池(内悬挂半软性填料),经酸化水解后与顺丁苯橡胶废水混合入推流式曝气池,进行好氧处理。

现有废水处理场对 COD,悬浮物处理效率较低,排放废水超标。制约废水处理场正常运行的主要问题有:

(1)胶粒的冲击。胶乳废水混凝沉淀预处理没有达到去除水中胶乳和悬浮物的目的,与丁苯橡胶废水混合后发生反应形成胶粒,影响气浮效果。当胶粒进入酸化池后,由于胶粒分子量大,难被微生物降解且具有很强的粘联性,把酸化池的半软性填料包裹,使微生物膜遭破坏,废水处理场处理效率下

表 1 橡胶废水水质情况

废水名称	水量/ m^3/h	主要污染物	BOD/ COD	COD/ mg/L	BOD/ mg/L	SS/ mg/L	pH
丁苯橡胶	150	苯乙烯、乙苯、乙烯、胺、醛、酮、烯、萘,乳化剂、引发剂、调节剂、终止剂、防老化剂	0.30	800~1 000	240~360	30~50	4~5
胶乳	10	苯乙烯、苯酚、胶乳、油	0.07	1 000~6 000	180~360	100~1 500	4~6
碳四	2.5~3	DMF, MTBE	0.32	700~1 000	240~300	0~20	6.5~9
顺丁苯橡胶	40	油、有机醚、酮等和少量的胺、苯乙烯、醛	0.43	600~800	200~400	0~20	6.5~9

降。

(2) 酸化池的工艺参数控制问题。厌氧酸化菌属兼性菌,要求在缺氧状态生存。而酸化池溶解氧 DO(0.3 ~ 1.5 mg/L) 较高,污泥浓度(1.5 ~ 2 g/L) 较低,MLVSS/MLSS 为 25% ~ 35%,活性较差。

(3) 水力负荷和污泥负荷问题。好氧池水力停留时间 23.4 h,处理流程过长,污泥负荷、水力负荷较低,污泥活性差,处理效率低。

2.2 处理方案

根据齐鲁石化橡胶厂废水处理场现有处理装置中存在的问题,对废水处理场进行了如下改造:

(1) 强化胶乳废水的预处理,沉淀去除水中胶乳等有机物。胶乳废水水量虽然较少,但对废水处理场的处理效率却有较大的影响,特别是与丁苯橡胶废水混合产生的胶粒,对生化系统带来负面的影响。因此,胶乳废水的预处理就特别重要。采用小试筛选了絮凝剂并确定了混凝沉淀工艺参数。

(2) 加强混凝气浮管理,去除水中悬浮物和非溶解性 COD。丁苯橡胶废水含有表面活性剂,不仅生化性能差,而且进入生化系统后,易产生泡沫,影响溶解氧的利用率。气浮处理的目的就是削减废水中难生物降解的大分子物质以及非溶解性的 COD,而这部分的 COD 往往是普通生化系统无法降解的。混凝剂采用聚合氯化铝(PAC)和阴离子聚丙烯酰胺(PAM)。根据气浮工艺特点进行了以下几个方面的改进: 调节池改造。调节池中的空曝管道,pH 监测系统已部分损坏,进行了维修,使调节池起到均质和调节水质的目的,使水质的波动范围尽量缩小,特别是保证废水在调节池内 pH 调节到絮凝剂要求的最佳 pH 范围。优化气浮加药量。原气浮加药量与 COD 建立的相关关系改为与浊度的关系,因浊度能瞬时监测,可以最快、最直接地指导气浮池的加药量,而 COD 的监测历时需 2 h,会产生滞后影响。

加强对压力容器罐的管理,保证释放器释放出稳定、均匀的细小气泡。按时从气浮池中清除浮渣。

(3) 强化酸化池污泥活性,优化工艺操作参数。丁苯橡胶废水 BOD/COD 为 0.3,可生化性不高,由于废水中含有一定浓度的难降解有机物,传统的活性污泥法无法使其彻底降解,即使延长停留时间,效果也甚微,COD 去除率只有 59.2%^[1]。丁苯橡胶废

水单独进行厌氧酸化处理效果不理想,这是由于丁苯橡胶废水可生化性较差,影响了微生物的活性。如将可生化性较好的顺丁苯橡胶废水与丁苯橡胶废水混合共同进行厌氧酸化,将有利于提高酸化菌的活性。酸化池进行了如下工艺改造: 酸化池部分填料已被胶粒包裹,微生物膜已损坏,更换。酸化池污泥浓度低、活性差,从好氧池接种污泥提高其污泥浓度为 3 ~ 4 g/L。将顺丁苯橡胶废水与丁苯橡胶废水混合共同进行厌氧酸化处理。

(4) 优化好氧系统运行工艺参数。好氧池由于污泥负荷低,污泥增长缓慢,污泥龄较长,微生物的代谢底物无法及时排除,不仅影响微生物的活性,而且易引起污泥流失,造成生化出水 COD,SS 超标。好氧池改造要点: 停运两座曝气池,这样不仅降低了运行费用,而且保证曝气池按照设计的水力负荷和污泥负荷运行。采用铁法生化处理技术。在好氧系统加入 FeSO_4 , Fe^{2+} 一方面是微生物生长必须的元素,能促进微生物的增长;另一方面, FeSO_4 具有絮凝作用,可降低出水悬浮物的浓度。为最终废水达标排放起到一定作用。加强曝气,保证水中 DO 大于 2 mg/L。

3 试验结果与讨论

表 2 橡胶废水工业试验条件

构筑物	类型	主要工艺条件
混凝沉淀池	平流式	pH 6.5 ~ 8, HRT = 30 min, PAC 250 ~ 500 mg/L, PAM 2 ~ 3 mg/L
气浮池	压力溶气气浮	pH 6.5 ~ 8, HRT = 20.6 min, PAC 100 ~ 200 mg/L, PAM 1 ~ 2 mg/L, 溶气水回流比 50%, 溶气罐操作压力 0.35 MPa
酸化池	悬挂半软性填料	pH 5.5 ~ 6.5, HRT = 6 h, DO 0.5 mg/L, MLSS 3 ~ 4 g/L
好氧池	推流式	pH 6.5 ~ 7.5, HRT = 16.8 h, DO 2 ~ 3 mg/L, MLSS 2 ~ 4 g/L, 负荷 0.78 kgCOD/(m ³ ·d), FeSO_4 10 mg/L
二沉池	平流式	HRT = 2.5 h

表 3 胶乳废水混凝沉淀试验结果

项目	COD/mg/L	SS/mg/L	浊度/mg/L
胶乳废水	4 784 ~ 5 347	121 ~ 1 412	2 333 ~ 3 033
原工业情况	325.5 ~ 660.7	152.6 ~ 2 11.3	27.8 ~ 155
小试	21.8 ~ 113.6	35.5 ~ 99	2.3 ~ 31.7
工业试验	124.3 ~ 264.3	56.2 ~ 105.6	15.6 ~ 56.3

表4 生化出水监测结果

项目	COD/mg/L	COD去除率/%	BOD/mg/L	BOD去除率/%	SS/mg/L	SS去除率/%
原水	704.5~1216.3		150.6~420.2		128.2~220.4	
改造前	151.5~250.2	70.7~80.5	15~20	93.6~95.2	85.5~125.6	33.3~43
改造后	100.1~149.5	83.5~87.9	15~20	93.6~95.2	55.0~68.5	57.1~68.9

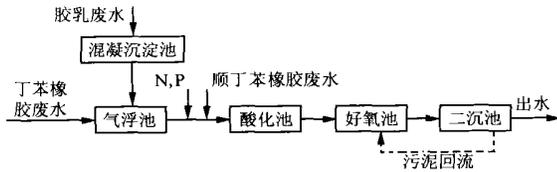


图1 废水处理工艺流程示意

3.1 试验工艺流程及条件

工艺流程见图1,主要工艺条件见表2。

3.2 试验结果

3.2.1 胶乳废水混凝预处理试验

实验室及工业试验对胶乳废水的混凝沉淀结果见表3。其中原工业情况的试验条件为pH 6.5~8, HRT=30 min,硫酸铝 300~500 mg/L;小试的试验条件为规模 4 m³/h,pH 6.5~8, HRT=30 min, PAC 250~500 mg/L, PAM 2~3 mg/L;工业试验的试验条件为规模 200 m³/h,pH 6.5~8, HRT=30 min, PAC 250~500 mg/L, PAM 2~3 mg/L。

从表3可知,调整了混凝沉淀工艺后,实际工业运行的COD去除率可达94.5%~97.6%,出水COD 124.3~264.3 mg/L,该废水虽然不能直接排放,但其中的胶乳已基本去除,进入调节池与丁苯橡胶废水混合后不会再产生胶粒。

3.2.2 气浮单元试验

改造前气浮单元加药量通过4h一次的COD监测值进行调整。加药量的变化滞后于水质的变化,表现为COD去除不稳定,波动大,见图2。气浮单元优化后,运行结果表明COD去除率稳定在20%~30%之间。

3.2.3 生化试验

对厌氧酸化、好氧单元工艺参数进行了调整,增加了酸化池的污泥浓度,调整了好氧池的水力负荷,好氧段的水力停留时间从23.4h缩短为16.8h。

从表4可知,优化后生化出水COD小于150 mg/L,同时悬浮物,BOD也达到了国家排放标准的要求。

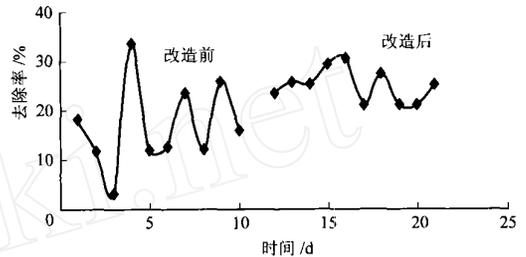


图2 改造前后气浮单元COD去除情况

4 结论

工业试验结果表明,采用气浮-厌氧酸化-好氧工艺处理合成橡胶废水是适宜的,但需调整好各单元的工艺条件。其出水COD 150 mg/L,BOD 20 mg/L,SS 70 mg/L,达到了国家排放标准,而且处理效果好、稳定,无污泥膨胀现象发生。

参考文献

- 1 尤作亮,刘厚凤. 橡胶工业废水深度处理的试验研究. 中国给水排水, 1998, 14(1): 11~13
- 2 陈新宇,陈翼孙. 水解酸化-生物接触氧化处理难降解丁苯橡胶废水的研究. 给水排水, 1997, 23(2): 32~35
- 3 王宝泉,方正. 厌氧酸化法的启动及控制因素的探讨. 西安建筑科技大学学报, 1997, 29(6): 142~146

电话:(010)62772987

E-mail: yangxiaoyi@mails.tsinghua.edu.cn

修回日期:2004-4-5

本期责任编辑:顾芳

实习责任编辑:张彬