

废弃炭黑包装袋的回收与污染治理

刘建华

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

纪树兰 吕晓猛 应启锋 郭中信

(北京工业大学化学与环境工程系 100022)

摘要 采用吸尘法与洗涤法对废弃炭黑包装袋中的炭黑与包装袋进行分离,使炭黑和包装袋分别得到回收利用。同时采用混凝法对洗涤包装袋产生的炭黑废水进行治理,为轮胎生产企业废弃炭黑包装袋的治理提供了一条新途径,并可望取得明显的社会效益和经济效益。

关键词 废弃炭黑包装袋,回收,洗涤,混凝法

炭黑作为有效的补强剂和填充剂大量应用于橡胶工业中^[1]。橡胶工业所用炭黑占炭黑总产量的 90%。目前全国有 1 000 多家橡胶企业,大中型轮胎企业就有 60 余家,各厂每年炭黑用量都在万吨以上,因此每年将有大量的废弃炭黑包装袋产生。大量废弃炭黑包装袋的处理,对企业、社会以及环境来说都非常重要。

1 污染状况

废弃炭黑包装袋中残留不少炭黑粉末,目前国内普遍采用燃烧法对包装袋进行处理,对环境造成了威胁,而且浪费国家资源。主要表现在:

(1)废弃炭黑包装袋在厂区内堆放,不仅占地,而且袋中的炭黑粉末易飞扬,污染厂区环境;

(2)废弃炭黑包装袋在运输过程中,炭黑粉末沿途洒落,造成交通污染;

(3)用燃烧法治理废弃炭黑包装袋,由于炭黑粒径小($\Phi 5 \sim 500 \mu\text{m}$),易被热空气带入大气中,炭黑吸附的一些杂质油燃烧会产生有毒气体,这些都给环境造成了严重污染,而且燃烧容易造成火灾;

(4)包装袋被燃烧,得不到回收利用,是一种间接资源浪费;

(5)废弃炭黑包装袋中残留的炭黑得不到回收利用,也造成了国家资源浪费。

2 治理意义

根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定的“国家对固体废物污染环境的防治实行减少固体废物产生,充分合理综合利用固体废物和无害化处置固体废物”的原则,必须对废弃炭黑包装袋进行综合治理和回收利用。其治理意义如下:

(1)避免了包装袋堆积占用大量土地,节约了国家资源,避免了炭黑粉末污染厂区环境,减少对工人身体健康的危害;

(2)处理工艺的改变,消除了燃烧法带来的交通、大气环境污染以及火灾隐患;

(3)大量回收的包装袋以及袋中吸附的炭黑,可减少原材料的浪费,增加企业经济效益。

3 治理方案的选择

3.1 目前的处理方案

目前废弃炭黑包装袋的处理方法主要有以下两种:一是采用燃烧法,即将废弃炭黑包装袋在厂区内暂时堆放,然后运到野外进行燃烧处理;二是转移法,即将炭黑包装袋卖给收购者,收购者再将其用于盖房、炼油等。表 1 为两种处理方案的比较。

表 1 燃烧法与转移法比较

项 目	燃烧法	转移法
是否符合国家法规政策	否	否
是否对环境安全	否	否
是否回收资源	否	是
是否有社会效益	否	否
是否有经济效益	否	是

作者简介 刘建华,男,1955 年出生。工程师。1979 年毕业于北京清华大学化工系。主要从事轮胎设计与研究工作。

从表 1 可以看出, 采用燃烧法对废弃炭黑包装袋进行处理各方面均不符合标准, 是不可选方案; 转移法相对于燃烧法在某些方面较优, 但不符合国家法规政策, 对环境也会造成污染, 仍不是最佳方案。目前燃烧法是较主要的处理方案, 转移法只是处理较少的一部分包装袋。造成目前采用这两种方案的主要原因除了由于废弃炭黑包装袋回收系统不完善以外, 另一个原因是废弃炭黑包装袋的处理责任不明。根据新的国家环保法“谁污染谁治理”原则的规定, 对于产生废弃炭黑包装袋的轮胎企业若不能按正常渠道将包装袋重新回收至炭黑生产厂家, 而且包装袋又对环境产生了危害, 则必须对其进行治理。

3.2 新治理方案的确定

治理方案的基本构想是先用简单的方法将残余炭黑从包装袋中初步分离出来, 若分离效果好, 则此步骤可达到治理和回收资源的目的; 若初步分离效果不佳, 则需进一步分离。经初步试验摸索发现, 采用吸尘法对炭黑和包装袋进行分离, 虽然能去除大部分炭黑, 但包装袋内层对少量炭黑已产生较稳定吸附状态, 颜色较黑, 不能直接回收利用, 必须进一步分离。

3.2.1 纸袋与炭黑的进一步分离方案

由于纸袋内层对炭黑已产生较稳定的吸附状态, 吸尘法对这种纸袋和炭黑的分离效率很低, 因此必须引入其它物质使炭黑和纸袋之间的吸附作用减弱, 然后加以去除。故我们采用了洗涤法。

去污洗涤是在界面上发生的物理化学表面现象和胶体现象。洗涤剂的主要成分是表面活性剂。表面活性剂在固体表面吸附, 使污垢粒子形成相对稳定的胶体粒子, 且在粒子表面形成双电层, 在纸袋表面同样也形成双电层, 两双电层起排斥作用, 从而阻止污垢粒子在固体表面再沉积。炭黑在水溶液中带负电荷, 若在溶液中添加可在纸袋表面吸附形成双电层的阴离子表面活性剂, 则可达到去污垢和抗再沉积的目的。

我们配制了一系列洗涤剂, 对纸袋进行了洗涤试验, 结果表明洗涤剂对纸袋和炭黑确实能起到进一步分离的作用, 并可以达到回收纸袋的目的。

3.2.2 编织袋与炭黑的进一步分离方案

基于与纸袋和炭黑进一步分离方案相同的考虑, 我们对编织袋与炭黑做进一步分离。通过试验发现, 洗涤剂对编织袋与炭黑的分离效率非常高, 洗涤后的编织袋的感官效果与装炭黑前基本一致。这除了由于编织袋材料对炭黑吸附能力较弱外, 也由于该材料吸水性小, 炭黑一旦进入水中, 即可达到去除分离的目的。

3.2.3 炭黑废水的治理方案

由于洗涤过程在液体介质中进行, 因此炭黑从纸袋和编织袋上脱离下来以后就直接进入水中, 产生了一定浓度的炭黑废水。该废水的主要杂质除炭黑以外, 还有由洗涤剂带来的表面活性剂等物质。该废水化学需氧量 (COD_{Cr} 值) 不是很高, 但其色度很高, 如直接排放, 对水环境会造成较大的影响, 因此必须对其进行治理。

膜分离技术是近几年新兴的高科技水处理技术, 对炭黑废水首先采用其中的 PE 管技术进行了试验, 发现炭黑颗粒极易造成 PE 管堵塞, 而且反吹也相当困难, 因此 PE 管技术不适用于炭黑废水的治理; 另外, 还采用了微滤膜技术进行试验。当使用最小孔径范围 ($\Phi 1 \sim 10 \mu\text{m}$) 的微滤膜时, 炭黑颗粒完全通过了微滤膜, 后经炭黑颗粒粒径分析得知, 其平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$, 故微滤膜不能对炭黑废水起到过滤作用而达到治理目的。

虽然膜分离技术方法较多, 技术也较先进, 但我们由于资金和实验条件有限, 无法再做进一步试验, 因此我们把试验方案转向了简单而又比较成熟的混凝法。

混凝法是一种历史比较悠久、技术比较成熟的水处理方法^[4]。主要是通过投加药剂的方式, 使水中的杂质在药剂的作用下脱稳、结大并进一步沉降, 从而达到与水分离的目的。炭黑粒子粒径很小, 属于胶体粒子范围, 且由于废水中含有表面活性剂的影响, 使得该炭黑废水呈现出一种较稳定、均匀的胶体状态。因此, 在理论上混凝法对炭黑废水可以进行处理。初步试验及从实践上进一步验证了它的可行性。

3.3 工艺流程

根据以上对废弃炭黑包装袋回收处理各阶段方案的分析, 确定该项目工艺流程如图 1 所

示。

从图 1 可以看出, 包装袋首先要经过破袋, 使炭黑能敞露在包装袋表面, 便于分离; 接着用吸尘器对包装袋与炭黑进行初步分离, 回

收炭黑; 然后, 包装袋再经过洗涤、漂洗和干燥等过程达到回收的目的; 最后, 由漂洗阶段出来的炭黑废水经过混凝处理实现泥水分离, 水还可以回用至漂洗阶段, 节约了水资源。

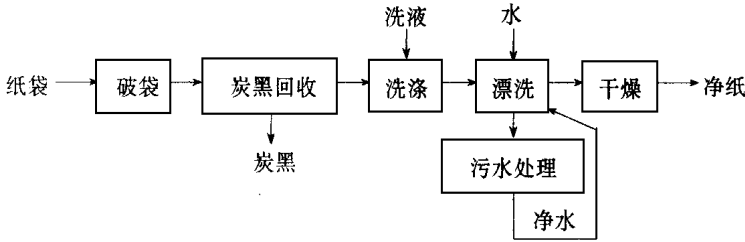


图 1 废弃炭黑包装袋处理工艺流程

4 工艺试验

4.1 基本配方的选择

4.1.1 洗涤剂配方

洗涤剂是洗涤过程的主体, 其作用一是去除物品表面的污垢, 二是对污垢分散、悬浮, 使之不易在物品上再沉积。洗涤剂的主要成分是表面活性剂, 其主要作用是减弱污垢与附着物之间的吸附作用, 加快污垢溶解^[3]。本试验采用了两类洗涤效果较好的表面活性剂: AEO 系列表面活性剂和肥皂。同时在洗涤剂中加入一些助洗剂, 如三聚磷酸钠, 它有较强的缓冲能力和乳化作用, 也有表面活性剂的一般通性, 具有较强的去污能力; 另外还有硅酸钠, 它也有很强的缓冲能力, 并可防止污垢再沉降, 保证了洗涤效果。将上述所选取的两种表面活性剂分别与三聚磷酸钠和硅酸钠组合就形成了废弃炭黑包装纸袋洗涤剂的 2 种基本配方, 即配方 1 和配方 2。

4.1.2 混凝剂配方

混凝剂在水中的组分对胶体粒子具有静电中和、粒间搭桥和卷扫作用, 要使水中的杂质沉降完全, 应该尽可能地让这 3 种作用方式同时发挥作用。首先, 针对静电中和作用方式, 选择聚合氯化铝和石灰乳两种混凝剂, 其中聚合氯化铝是世界上应用较广泛的混凝剂之一, 具有很多独特的优点, 如投放剂量下降, 对原水水温及 pH 值的变化适应性强等等; 其次, 针对粒间搭桥作用方式, 选择目前广泛使用的高分子混凝剂聚丙烯酰胺。把聚合氯化铝和石灰乳分别与聚丙烯酰胺组合, 形成 2 种混凝剂基本配方,

即配方 3 和 4。

4.2 性能指标

4.2.1 洗涤剂的性能指标

(1) 白度值

白度值是反映纸张洁净程度的主要指标之一, 它主要是根据纸张对光的反射程度的不同来测定。它规定参照物白瓷白板的白度值为 100, 黑筒的白度值为零, 其它纸张等物体与参照物白度的相对值即为白度值。

(2) 去污力

$$\text{去污力}(\%) = \frac{(\text{洗后白度值} - \text{洗前白度值})}{\text{洗前白度值}} \times 100$$

(3) 洗涤量

一种洗涤剂性能的好坏不仅在于其去污能力的高低, 还需要比较一定量的洗涤剂洗涤被洗涤物量的大小。规定洗涤后纸张白度的最下限值, 将定量洗涤剂反复洗涤直到洗涤出的纸的白度值低于规定值为止, 所洗纸张的总面积即为洗涤量。

4.2.2 混凝剂的沉降性能指标

(1) 透光率

透光率的大小反映了水样中悬浮浓度的高低。在混凝试验中, 利用 721 型分光光度计对原水和处理后水样进行透光率测定和比较, 反映水样中悬浮物的去除效果。

(2) COD_{Cr} 值

COD_{Cr} 值反映了水样中有机物浓度的高低。本试验采用重铬酸钾法, 并利用 XJ-I 型 COD 消解装置对原水和处理后水样进行 COD_{Cr} 值测定, 进而判断水样的有机物去除效果。

4.3 试验数据对比分析

4.3.1 洗涤试验数据

根据已经选好的两个洗涤剂基本配方,并增加相应的影响洗涤效果的因素,如搅拌时间等,分别进行了多因素多水平的正交试验以确定洗涤效果和定量的洗涤剂配方^[4]。由于正交试验数据量很大,无法将所有数据完全罗列,故只从两组正交试验中挑出其中各自最好的洗涤效果进行比较,以确定最佳的洗涤剂配方。将由配方 1 的正交试验得出的最佳洗涤效果配方称为配方 A,由配方 2 的正交试验得出的最佳洗涤效果配方称为配方 B。配方 A 与 B 的洗涤效果如表 2 所示。

表 2 配方 A 与配方 B 的洗涤效果比较		
项 目	配方 A	配方 B
洗液体积/ mL	500	500
温度/ °C	20	20
搅拌时间/ min	10	10
白度值		
洗涤前	14.40	14.45
洗涤后	44.73	52.21
去污力/ %	211	261
洗涤量/ m ²	1.406	1.176

从表 2 可以看出,配方 B 的去污力比配方 A 强,而配方 A 的洗涤量比配方 B 大,但配方 A 中的表面活性剂 AEO 价格较贵。因此,最佳的洗涤剂配方为配方 B。

4.3.2 混凝试验数据

同洗涤试验一样,根据选好的两组混凝剂基本配方,同时增加影响混凝效果的作用因素,如温度、搅拌时间和沉降时间等,分别进行正交试验,以确定混凝效果和定量的混凝剂配方。同样也只会从两组正交试验中挑出各自最好的混凝效果进行比较,以确定最佳的混凝剂配方。将由配方 3 的正交试验中选出的最佳混凝效果配方称为配方 C,由配方 4 的正交试验中选出的最佳混凝效果配方称为配方 D。配方 C 和 D 的混凝效果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,不论从混凝剂投加量、出现矾花时间、矾花的粒度密度以及矾花的沉降情况来看,还是从出水的 COD_{Cr}值和透光率来看,配方 C 的混凝效果均比配方 D 好。因此,最佳的治理炭黑废水的混凝剂配方为配方 C。

表 3 配方 C 与配方 D 的混凝效果比较

项 目	配方 C	配方 D
污水体积/ mL	100	100
水温/ °C	25	25
出现矾花时间/ min	0.2	0.5
矾花状况	大粒,密实	中等颗粒 较密实
矾花沉降情况	2 min 内澄清	2.5 min 内澄清
COD _{Cr} 值/(mg·L ⁻¹)		
混凝前	372.563	375.146
混凝后	20.399	92.149
透光率/ %		
混凝前	51.2	51.5
混凝后	98.5	95.8

5 社会与经济效益

我国是一个人均资源贫瘠的发展中国家,较低的劳动生产率水平使我国的资源与产出比是发达国家的几倍。而我国目前的环境污染状况已到了非常严重的地步。可持续发展战略和国家发展远景目标计划的制定,世界环保大会的召开,无不显示出环境问题已成为全世界人类关注的问题。我们再也不能走“先发展、后治理”的老路了,也不能“吃祖宗饭,断子孙路”。因此,企业内部回收与循环利用废物,推行无废、低废清洁工艺,综合利用废物是企业发展的必由之路。废弃炭黑包装纸袋的治理项目就是为适应这一要求而开展的。

该项目的实施是企业生产的继续和完善。解决生产中出现的各种废弃物,使其得到充分利用,不对环境造成污染是当今企业发展的方向。回收废弃炭黑包装纸和编织袋可以取得一定的经济收益,基本上可满足运行项目所带来的洗液及水电等消耗,不会给企业带来经济负担。

6 结语

废弃炭黑包装袋的回收与污染治理项目的实施可以达到既能治理污染,又能综合利用节约资源的目的。因此,对减少污染、保护环境以及合理利用资源都有着非常重要的意义。

参考文献

1 王曾辉,高晋生.炭素材料.上海:华东化工学院出版社,1991.265
2 姚重华.混凝剂与絮凝剂.北京:中国环境科学出版社,

1992. 38~42

3 张永年. 液体洗涤剂. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 45~48

4 《正交实验法》编写组. 正交实验法. 北京: 国防工业出版社, 1976. 15~30

收稿日期 1997-06-03

Recycle and Pollution Protection of Waste Carbon Black Package

Liu Jianhua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Ji Shulan, Lu Xiaomeng, Ying Qifeng and Guo Zhongxin

(Beijing Polytechnic University 100022)

Abstract A new method for recycling the waste carbon black package is proposed. The residual black is separated from the package with dust collecting and washing method. The waste water resulted from washing process is treated with a coagulation method. The remarkable social and economical benefits can be obtained by using the said recycling method.

Keywords waste carbon black package, recycle, washing, coagulation

新型淀粉填充剂

英国《欧洲橡胶杂志》1998 年 6 期 40 页报道:

据固特异卢森堡国际技术中心博士 Filomeno Corvasce 在 1998 年 5 月 12 日于巴黎召开的 1998 年国际橡胶会议上介绍, 固特异已开发出一种轮胎用新型生物聚合物填充剂。

Corvasce 说, 这种填充剂是由可天然再生的农业材料——淀粉制成的, 它可用于开发一种具有超低滞后损失的轻量化的胎面胶。

他指出, 这种可替代炭黑和白炭黑应用于轮胎中的补强材料的大规模商业化生产已取得进展。

Corvasce 指出, 固特异可对这种填充剂的形态和结构进行调整, 以便能为胶料选择特定的粘弹性能。

据称, 采用这种(不是纯淀粉)填充剂的典型的胎面胶配方胶料的滚动阻力可降低 8%~10%。

这种填充剂的偶联特性与白炭黑类似。淀粉分子上的羟基可连接到橡胶基质上。

“到目前为止, 在轮胎中应用的可天然再生的材料只有天然橡胶一种。”但是自从开发了这

种填充剂后, 就表明固特异已有另一种可天然再生的材料了。固特异卢森堡国际技术中心轮胎部主任 Jean Bergh 发表了上述评论。

据称, 这种材料已申请专利保护。它可用于所有品种轮胎中。

在 Mireval, 固特异的配方专家们特别研究了这种填充剂在新型载重轮胎中的应用。

在被问及有关白炭黑技术时, 固特异代表说配方研究目标是提高轮胎里程, 同时保持其本身良好的滚动阻力性能。

总之, 白炭黑在载重轮胎中的效果比在轿车轮胎中的效果差一些。

Bergh 的结论是, 对于载重轮胎来说, 主要的技术要求是提高里程, 而炭黑在提高里程方面的效果要比白炭黑强。

Bergh 指出, 在新型载重轮胎所用原材料方面, 固特异所用的聚合物材料与标准聚合物有所不同, 所用的填充剂与常规填充剂有根本性区别。

Spielmann 说固特异正在开发一种滚动阻力比现在一般轮胎滚动阻力低 30% 的轮胎。其配方技术正在详细研究中。

(许炳才摘译 涂学忠校)