

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.16.023

# 丁腈手套废水处理及中水回用的分析及设计

项绪文, 袁志明, 沈 军, 赵 伟, 贾新强, 刘亚钦, 刘 娟  
(山东省环科院环境工程有限公司, 山东 济南 250013)

**摘 要:** 针对丁腈手套废水碳氮比低、难生物降解、温度较高、乳胶堵膜等特点,从对手套生产原料及生产工艺进行分析,到特征废水处理的试验验证和工艺比选,同时参考现有工程实例,确定了丁腈废水处理及中水回用的优化工艺。该项目处理水量为 $1\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$ ,其中 $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 满足《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632—2011)中新建企业间接排放标准和《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)中A级标准,另外 $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2017)中表6.1.3标准后回用于生产。

**关键词:** 丁腈手套废水; 乳胶; 中水回用

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)16-0131-06

## Analysis and Design of Wastewater Treatment and Reclaimed Water Reuse for Nitrile Glove Production

XIANG Xu-wen, YUAN Zhi-ming, SHEN Jun, ZHAO Wei, JIA Xin-qiang,  
LIU Ya-qin, LIU Juan

(Shandong Academy of Environmental Sciences Co. Ltd., Jinan 250013, China)

**Abstract:** Based on the characteristics of nitrile glove production wastewater such as low carbon-to-nitrogen ratio, biorefractory, high water temperature, latex blocking membrane, this study begins with the analysis of the raw materials and process for nitrile glove production, to the experimental research and wastewater treatment process comparison, and refer to existing wastewater examples. An optimized processes for nitrile production wastewater treatment and reclaimed water reuse was established. The scale of water treatment plant is  $10\,000\text{ m}^3/\text{d}$ , of which  $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$  is discharged to meet indirect emission standards for new enterprises in the *Emission Standard of Pollutants for Rubber Products Industry* (GB 27632-2011) and level A standard in *Wastewater Quality Standards for Discharge to Municipal Sewers* (GB/T 31962-2015), other  $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$  meet the standards in table 6.1.3 in *Code for Design of Industrial Recirculating Cooling Water Treatment* (GB/T 50050-2017) and is used for production.

**Key words:** nitrile glove production wastewater; latex; reclaimed water reuse

### 1 项目背景

丁腈胶乳是人工合成胶乳制品的一种,常规丁腈胶乳是由丁二烯、丙烯酸或甲基丙烯酸聚合而成<sup>[1]</sup>。与天然胶乳相比,丁腈胶乳具有耐油、耐溶剂、耐磨、耐老化、耐热、耐屈挠、抗静电、无过敏风险等优点<sup>[2]</sup>。目前,丁腈手套广泛用于工业、日常生活

及医疗领域。丁腈手套的基本生产加工流程为:手模、酸洗、碱洗、干燥、浸凝固剂、干燥、浸胶、干燥、沥滤、卷边、湿硫化、干硫化、氯化、脱模、检验、包装(见图1)<sup>[3]</sup>。因手套的生产工艺流程较长,副产物和中间产物多,废水成分复杂,污染物主要来自产品添加剂以及乳胶等难降解的可溶性胶体及有机物,导致

废水胶体浓度高、可生化性差,对整体废水处理及中水回用提出了较高的要求。

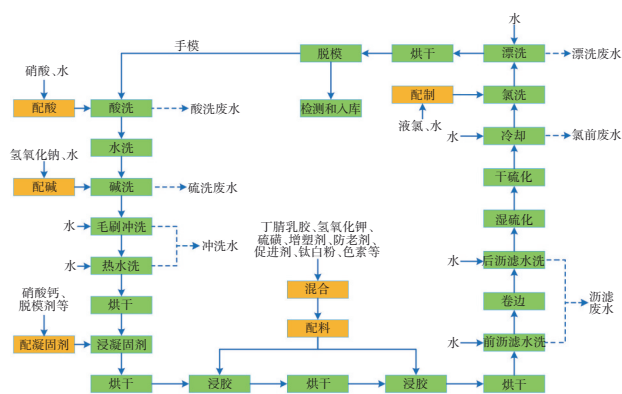


图1 丁腈乳胶生产流程及相关工艺段废水

Fig.1 Production process and related wastewater of nitrile latex gloves

本研究通过分析丁腈乳胶的生产原料、生产工艺及产生的相关废水,对不同工艺段废水进行试验验证,同时结合之前大量的研究及工程实践经验,优化处理工艺,使生产废水达到工业行业污染物排放标准、城镇下水道排放标准及生产回用水标准;再通过工程经济技术分析,明确主要投资运行成本,为丁腈手套生产废水的处理工艺设计及应用提供参考数据。

## 2 设计进、出水水质

设计进水、排水、回用水的水质指标见表1。

表1 设计进水、排水及回用水水质

Tab.1 Design quality for influent, effluent, and reuse water

项目	设计进水	设计排水	设计回用水
pH	6~9	6~9	6~9
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	400	300	60
BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	100	80	10
总氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	300	40	5.0
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	10	30	5.0
SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	500	150	10
总磷/(mg·L <sup>-1</sup> )	1	1	1.0
总硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )	400		
TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	3 000		1 000
水温/℃	40~50		

丁腈手套废水的设计处理规模为1×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d,其中外排水量为5 000 m<sup>3</sup>/d,回用水量为5 000 m<sup>3</sup>/d。设计出水水质执行《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632—2011)中新建企业间接排放标准和《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—

2015)表1中A级标准,回用水质满足《工业循环冷却水处理设计规范》(GB/T 50050—2017)中表6.1.3指标要求。

## 3 废水处理工艺设计

### 3.1 水质分析

取丁腈手套生产装置各工艺段废水进行水质检测,每个生产段的水量及水质指标见表2。

表2 各生产工艺段废水水量、水质

Tab.2 Wastewater quantity and quality for all production process section

项目	排放规律	水量/(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	总氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )
酸洗水	间歇	50	660	4 241	7 076
碱洗水	间歇	75	2 823*	1 292	14 714
前冲洗水	连续	1 500	607	610	4 172
后冲洗水	连续	5 000	58	47	758
沥滤水	连续	2 000	522	660	4 594
氯前洗水	连续	325	829	83	1 852
漂洗水	连续	1 000	128	49	1 424
清洗过滤网	间歇	25	158	3 415	23 818
吸收塔	间歇	25	1 240	213	216 546
合计(加权平均)		10 000	292	295	2 873
设计综合调节池进水		10 000	400	300	3 000

注: \*碱洗水浑浊,COD测定存在偏差。

废水中的污染物与生产原料及工艺息息相关:酸洗功能是清洗手模表面污渍、软化硬脂酸钙,酸洗水中主要污染物包括硝酸、硝酸钙、COD、总氮等;碱洗主要用氢氧化钠和次氯酸钠,清洗手模表面的污渍、去掉硬脂酸钙等;前冲洗水为稀释的碱洗水,后冲洗水为稀释的前冲洗水,随着不断冲洗稀释,污染物浓度逐渐降低;沥滤水为手套浸胶后的废水,丁腈乳胶、硝酸钙、硬脂酸钙、阴离子表面活性剂等污染物浓度较高;氯前洗水为稀释后的沥滤水;氯化工艺需使用氯气溶于水中,因此漂洗水中含有部分次氯酸钠及盐酸污染物;吸收塔废水主要处理氯气的废气,主要污染物是碱性药剂及氯离子等。所有进水经过混合后,根据丁腈生产废水长期运行情况,选择不利的进水条件,主要设计进水COD≤400 mg/L、总氮≤300 mg/L、TDS≤3 000 mg/L。

丁腈废水处理的主要重点、难点:①生产中大量使用硝酸及硝酸钙,导致废水中以硝酸根为主的总氮含量较高,生化系统反硝化负荷较大;②废水

中碳、氮、磷比例不平衡,需投加营养物进行调理;  
③生产废水中含有阴离子表面活性剂,导致生化过程中产生泡沫,泡沫与乳胶裹挟活性污泥产生漂浮物影响生化处理;④丁腈废水残留的胶体会造成膜系统污堵,需将多级沉淀、生化降解、过滤等工艺联用,以降低膜污堵风险。

生化处理是确保总氮及 COD 等达标的主要工艺。按照该工程的进水水质(COD≤400 mg/L, TN≤300 mg/L),生物脱氮时碳源不能满足要求,为保证硝化反硝化效率,在反硝化系统中设碳源投加装置。同时,由于废水中缺乏磷营养物,需在生化系统中投加磷源,以提高生化处理效果。

3.2 预处理工艺设计

高浓度废水共有 5 股,主要包括酸洗水、碱洗水、沥滤水、滤网清洗水、吸收塔废水,占总水量的 20%~25%,这些废水中含有浓度较高的胶体、COD、酸、碱、阴离子表面活性剂等特征污染物。高浓度废水设计水量为 2 400 m<sup>3</sup>/d, COD≤800 mg/L, TN≤800 mg/L。前冲洗水和氯前洗水是稀释后的碱洗水或者沥滤水,后冲洗水和漂洗水污染物含量较低,这 4 股低浓度废水占总水量的 75%~80%。在废水污染物浓度较高、水量较少时,处理成本低、效果好,因此先对高浓度废水进行单独的预处理,以降低后续系统的污染物浓度。田园等<sup>[4]</sup>研究了芬顿试剂对高浓度丁腈乳胶废水的处理效果,结果显示 COD 去除率最高可达 80%,整体处理效果明显。考虑到芬顿预处理运行成本高、盐含量增加,同时产生的污泥存在鉴定为危废的风险,因此未予采用。

各生产工艺段废水混凝沉淀处理效果见表 3。由表 3 可知,综合废水 COD 去除率达到 21.7%,混凝沉淀能够有效去除 COD 等污染物。管大祥等<sup>[5]</sup>和曾佳俊<sup>[6]</sup>均采用气浮作为高浓度废水预处理工艺,现有工程实例也显示气浮处理效果明显,因此确定预处理采用气浮工艺。

部分手套在生产中可能进到废水里,在调节池前采用细格栅拦截以防止后续提升水泵泵腔堵塞。经过调节池调节水质水量后,综合废水同样采用气浮处理工艺<sup>[6-7]</sup>。丁腈手套生产废水温度最高达到 55℃,通常活性污泥法的设计温度为 10~35℃,当温度上升至 39℃后生化系统中微生物反应速率迅速降低,因此需将综合废水的水温降至 35℃以下保证后续生化系统的运行。考虑到常规冷却塔有除臭

的要求,选用管式换热器对废水进行换热,同时将余热回收重新用于生产,增加能量回收、减少碳排放。废水硬度通常在 100 mg/L 以下,再经过气浮预处理,后续在换热器中污堵或结垢的风险较低。

表 3 各生产工艺段废水混凝沉淀处理效果

Tab.3 Effect of coagulation and sedimentation treatment of wastewater in each production process section

项目	原始 COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	混凝沉淀后 COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%
酸洗水	660	458	30.6
前冲洗水	607	460	24.2
后冲洗水	58	51	12.1
沥滤水	522	409	21.6
氯前洗水	829	660	20.4
漂洗水	128	109	14.8
滤网清洗水	158	110	30.4
吸收塔废水	1 240	1 143	7.8
综合废水	314	246	21.7

3.3 生化工艺设计

在丁腈废水处理过程中,需要充分考虑总氮的去除。针对进水硝态氮为 300 mg/L、碳氮比不高的特点,采用常规 A/O 工艺加碳源的生化方式,同时在生化池中使用生物绳填料,提高污泥浓度和总氮的去除效果。该项目的中水回用率为 50%,最终出水总氮≤40 mg/L,生化系统出水总氮需达到 20 mg/L 以下,生化系统的总氮去除率为 93.3%,因此采用两级 A/O 联用工艺。在生化处理过程中,使用甲醇或乙酸钠作为碳源,磷酸二氢钾作为磷源。废水在生化过程中产生大量泡沫,故在一级 A/O 池投加消泡剂。经一级 A/O 工艺处理后可用碳源大量减少,在二级 A/O 生化池投加活性炭,利用活性炭的吸附及微生物降解的共同作用去除有机物。活性炭为微生物提供适宜的生长环境,促进微生物的生长,同时活性炭的吸附作用也使水中有机物进一步降低<sup>[8]</sup>。经生化处理后,采用二沉池与絮凝沉淀池进行泥水分离。经过高浓度废水气浮预处理,综合废水气浮预处理、两级生化及沉淀处理,废水 COD 能够降至 160 mg/L 以下。

3.4 深度处理及中水回用工艺设计

为保证后续中水回用水质达标,对生化处理出水进行深度处理以达到膜进水水质要求。常用的深度处理工艺包括臭氧催化氧化、活性炭吸附、芬





⑤ 气浮池。设平流式气浮2台,单台处理能力 $225\text{ m}^3/\text{h}$ ,表面负荷 $6\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ;设PAC和PAM投加装置。

⑥ 换热器。设管式换热器3台,2用1备,单套处理能力 $210\text{ m}^3/\text{h}$ 。污水侧使用材质为不锈钢316L,热侧水温 $50/37\text{ }^\circ\text{C}$ ,冷侧水温 $25/38\text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 4.2 生化处理

① 一级缺氧池。2座,半地下式钢混结构,总有效容积 $2\,800\text{ m}^3$ ,HRT为13.5 h。使用 $\varnothing 80\text{ mm}$ 生物绳填料,聚丙烯材质,安装间距200 mm,安装高度3 m。池内设潜水搅拌机8台,单台功率4.5 kW,污泥浓度 $4\,000\text{ mg/L}$ 。设甲醇、磷酸氢钠、消泡剂投加装置。

② 一级好氧池。2座,半地下式钢混结构,总有效容积 $3\,400\text{ m}^3$ ,HRT为16.4 h。使用 $\varnothing 80\text{ mm}$ 生物绳填料,设置曝气软管1 050 m,硝化液回流比为200%~300%。

③ 二级缺氧池。2座,半地下式钢混结构,总有效容积 $830\text{ m}^3$ ,HRT为4.0 h。使用 $\varnothing 80\text{ mm}$ 生物绳填料,池内设置潜水搅拌机4台,单台功率2.5 kW。设甲醇投加装置。

④ 二级好氧池。2座,半地下式钢混结构,总有效容积 $830\text{ m}^3$ ,HRT为4.0 h。使用 $\varnothing 80\text{ mm}$ 生物绳填料,设置活性炭投加系统,活性炭投加量为 $50\text{ mg/L}$ 。

⑤ 二沉池。直径为19 m的辐流式沉淀池2座,半地下式钢混结构,表面负荷 $0.74\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,设污泥回流泵3台,2用1备,单泵流量 $70\text{ m}^3/\text{h}$ 。

⑥ 高密度沉淀池。1座分2格,半地下式钢混结构,沉淀池直径6.5 m,表面负荷 $6.4\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,污泥回流量为进水的5%。

#### 4.3 深度处理及中水回用

① 二次提升泵站。1座,半地下式钢混结构,停留时间20 min。设提升泵3台,2用1备,单泵流量 $180\text{ m}^3/\text{h}$ 。

② 臭氧催化氧化。1座6格,半地下式钢混结构,总有效容积 $520\text{ m}^3$ ,停留时间1.5 h。设臭氧溶气混合装置,池中布置8~16、16~32 mm鹅卵石支撑层300 mm,总量为 $23\text{ m}^3$ ,上面覆盖臭氧催化剂800 mm,总量为 $60\text{ m}^3$ 。设计臭氧发生器为 $15\text{ kg/h}$ ,1用1备,投加臭氧与COD比值为1.5:1。

③ 多介质过滤器。4用2备,直径3.4 m,滤

速 $10\sim 12\text{ m/h}$ 。滤料厚1 600 mm,其中石英砂滤料粒径 $0.9\sim 1.2\text{ mm}$ ,无烟煤滤料粒径 $0.8\sim 1.2\text{ mm}$ 。设置 $90\text{ m}^3/\text{h}$ 进水泵(6用3备)和 $300\text{ m}^3/\text{h}$ 反洗泵(1用1备)。

④ 超滤膜系统。采用外压式中空纤维膜,PVDF材质,进水量 $331\text{ m}^3/\text{h}$ ,产水率90%。设2套超滤系统,通量 $45\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,单套产水能力 $149\text{ m}^3/\text{h}$ ,采用膜面积 $77\text{ m}^2$ 超滤膜86支。配套进出水水池、进水泵、反洗加药系统、清洗系统等。

⑤ 反渗透系统。进水量 $298\text{ m}^3/\text{h}$ ,产水率70%。设2套反渗透系统,通量 $18\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,单套产水能力 $105\text{ m}^3/\text{h}$ ,采用膜面积 $37\text{ m}^2$ 反渗透膜312支。配套产水池、进水泵、高压泵、冲洗泵、进水加药系统、清洗系统等。

#### 4.4 污泥处理

① 污泥浓缩池。直径为7.5 m的辐流式沉淀池2座,半地下式钢混结构,污泥固体负荷为 $56\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

② 污泥调理池。2座,半地下式钢混结构,总有效容积 $160\text{ m}^3$ 。池顶各设置搅拌机1台。配套阳离子PAM、铁剂投加装置。

③ 污泥脱水间。设置 $200\text{ m}^2$ 高压隔膜板框机2台,互为备用,运行时间12 h/d。绝干污泥量 $5.4\text{ t/d}$ ,出泥含水率为60%以下。板框机配套进泥柱塞泵、压榨系统、冲洗水箱、空气压缩系统等。

#### 5 技术经济分析

该工程包含污水处理、中水回用、污泥处理、臭气处理及电气自控等系统,工程总投资为6 306万元,其中设备投资为4 296万元,土建投资为2 010万元,深度处理及中水回用投资约占40%。该工程的运行成本为 $1\,709\text{ 万元/a}$ ,包括工资福利费、药剂费、动力费、污泥处置费、人工费等。废水处理与污泥处理成本为 $3.22\text{ 元}/\text{m}^3$ ,其中碳源成本占整体运行费的1/2以上。深度处理及中水回用的运行成本为 $2.38\text{ 元}/\text{m}^3$ (按照 $5\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 产水进行核算),加权平均后, $1\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$ 废水处理成本为 $4.41\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

#### 6 结论

丁腈手套生产废水总氮较高,碳氮磷比例失衡,碳源投加运行成本高;废水中的胶体及阴离子表面活性剂使污泥裹挟或产生泡沫,降低了生化处理效果;残留的胶体会对膜系统产生污堵。针对以上特点,选择方便易得且价格较低的复合碳源与磷

源,在降低运行成本的同时促进生化系统有效运行;采用两级气浮预处理去除胶体;深度处理为絮凝沉淀、臭氧氧化、过滤等多级工艺联用,去除残留胶体,保障膜系统运行。废水达标处理工艺采用调节池+换热装置+气浮预处理+两级生化+高密度沉淀池,并辅以化学除磷、生物活性炭等,出水可以达到工业污染物排放标准和城镇下水道排放标准。深度处理及中水回用采用臭氧催化氧化+多介质过滤器+超滤+反渗透,可使产水达到生产回用水标准。

### 参考文献:

- [1] 廖益传,徐对功,张鹏程,等. 羧基丁腈胶乳的合成、配合加工及共混研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5):182-190.  
LIAO Yichuan, XU Duigong, ZHANG Pengcheng, *et al.* Advances in synthesis, compounding and blending of the carboxylated nitrile butadiene rubber latex [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 182-190 (in Chinese).
- [2] 李志锋,吕明哲,李永振,等. 天然胶乳手套与合成胶乳手套的发展[J]. 橡胶工业, 2021, 68(2):146-153.  
LI Zhifeng, LÜ Mingzhe, LI Yongzhen, *et al.* Development of natural latex gloves and synthetic latex gloves [J]. China Rubber Industry, 2021, 68(2): 146-153 (in Chinese).
- [3] 李志锋,陶金龙,孔娜,等. 合成胶乳和人造胶乳外科手套发展概况[J]. 高分子通报, 2021(7):27-32.  
LI Zhifeng, TAO Jinlong, KONG Na, *et al.* Review on development of synthetic and artificial latex surgical gloves [J]. Polymer Bulletin, 2021(7): 27-32 (in Chinese).
- [4] 田园,陈广春,朱向东. Fenton试剂预处理高浓度丁腈胶乳生产废水[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(10): 19-21.  
TIAN Yuan, CHEN Guangchun, ZHU Xiangdong. Study on butadiene-acrylonitrile latex wastewater pretreatment by Fenton reagent [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2007, 33(10): 19-21 (in Chinese).
- [5] 管大祥,何东. 丁腈手套生产废水处理工程实例[J]. 工业用水与废水, 2023, 54(4):70-72,76.  
GUAN Daxiang, HE Dong. A project example of treatment of wastewater from butyronitrile gloves production [J]. Industrial Water & Wastewater, 2023, 54(4): 70-72,76 (in Chinese).
- [6] 曾佳俊. 丁腈手套生产废水处理工艺分析与设计[J]. 皮革制作与环保科技, 2023(16):8-10.  
ZENG Jiajun. Analysis and design of wastewater treatment process for nitrile glove production [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023(16): 8-10 (in Chinese).
- [7] 闫婷婷. 丁腈医用手套生产废水处理工程实例[J]. 节能与环保, 2022(5):50-51.  
YAN Tingting. Engineering example of wastewater treatment in the production of nitrile medical gloves [J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2022(5): 50-51 (in Chinese).
- [8] 孙根行,李敏,郭帽梓,等. 印染废水生物活性炭深度处理研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(2):106-109.  
SUN Genxing, LI Min, GUO Changzi, *et al.* A study on advanced treatment with biological active carbon for dyeing wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(2):106-109 (in Chinese).
- [9] 冷栋栋,杜敦勇,邓无瑕. 浸胶手套生产废水中水回用技术的应用[J]. 化工管理, 2022(11):49-51.  
LENG Dongdong, DU Dunyong, DENG Wuxia. Application of reclaimed water reuse technology in rubber impregnated glove production wastewater [J]. Chemical Engineering Management, 2022(11): 49-51 (in Chinese).

**作者简介:**项绪文(1987- ),男,山东淄博人,博士,工程师,主要从事废水处理、中水回用、零排放工程设计及研究工作。

**E-mail:**xiangxuwen@hotmail.com

**收稿日期:**2023-12-16

**修回日期:**2024-03-22

(编辑:衣春敏)