

印染废水水质特征及处理技术综述

戴日成 张 统 郭 茜 曹健舞 蒋 勇

提要 根据印染废水的来源不同,分别介绍了水质特点及排放规律,重点对印染废水的处理方法进行了归纳和总结。并建议解决印染废水污染问题应坚持改革工艺,从源头减少污染物排放和积极治理所排放污水、实现污水回用相结合的方针。

关键词 印染废水 水质 处理技术 综述

0 引言

印染行业是工业废水排放大户,据不完全统计,全国印染废水每天排放量为 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。印染废水具有水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性大、水质变化大等特点,属难处理的工业废水。近年来由于化学纤维织物的发展,仿真丝的兴起和印染后整理技术的进步,使 PVA 浆料、人造丝碱解物(主要是邻苯二甲酸类物质)、新型助剂等难生化降解有机物大量进入印染废水,其 COD 浓度也由原来的数百 mg/L 上升到 $2\,000 \sim 3\,000 \text{ mg/L}$,从而使原有的生物处理系统 COD 去除率从 70% 下降到 50% 左右,甚至更低。传统的生物处理工艺已受到严重挑战;传统的化学沉淀和气浮法对这类印染废水的 COD 去除率也仅为 30% 左右。因此开发经济有效的印染废水处理技术日益成为当今环保行业关注的课题。

1 印染废水来源、水质、水量

1.1 来源

印染加工的四个工序都要排出废水,预处理阶段(包括烧毛、退浆、煮炼、漂白、丝光等工序)要排出退浆废水、煮炼废水、漂白废水和丝光废水,染色工序排出染色废水,印花工序排出印花废水和皂液废水,整理工序则排出整理废水。印染废水是以上各类废水的混合废水,或除漂白废水以外的综合废水。

1.2 水质及水量

印染废水的水质随采用的纤维种类和加工工艺的不同而异,污染物组分差异很大。一般印染废水 pH 值为 6~10, COD_{Cr} 为 $400 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$, BOD_5 为 $100 \sim 400 \text{ mg/L}$, SS 为 $100 \sim 200 \text{ mg/L}$, 色度为 100~400 倍。但当印染工艺及采用的纤维种类和加工工

艺变化后,废水水质将有较大变化。如,当废水中含有涤纶仿真丝印染工序中产生的碱减量废水时,废水的 COD_{Cr} 将增大到 $2\,000 \sim 3\,000 \text{ mg/L}$ 以上, BOD_5 增大到 800 mg/L 以上, pH 值达 11.5~12, 并且废水水质随涤纶仿真丝印染碱减量废水的加入量增大而恶化。当加入的碱减量废水中 COD_{Cr} 的量超过废水中 COD_{Cr} 的量 20% 时,生化处理将很难适应。印染各工序的排水情况一般是:

(1) 退浆废水:水量较小,但污染物浓度高,其中含有各种浆料、浆料分解物、纤维屑、淀粉碱和各种助剂。废水呈碱性, pH 值为 12 左右。上浆以淀粉为主的(如棉布)退浆废水,其 COD、BOD 值都很高,可生化性较好;上浆以聚乙烯醇(PVA)为主的(如涤纶经纱)退浆废水, COD 高而 BOD 低,废水可生化性较差。

(2) 煮炼废水:水量大,污染物浓度高,其中含有纤维素、果酸、蜡质、油脂、碱、表面活性剂、含氮化合物等,废水呈强碱性,水温高,呈褐色。

(3) 漂白废水:水量大,但污染较轻,其中含有残余的漂白剂、少量醋酸、草酸、硫代硫酸钠等。

(4) 丝光废水:含碱量高, NaOH 含量在 3%~5%, 多数印染厂通过蒸发浓缩回收 NaOH, 所以丝光废水一般很少排出, 经过工艺多次重复使用最终排出的废水仍呈强碱性, BOD、COD、SS 均较高。

(5) 染色废水:水量较大,水质随所用染料的不同而不同,其中含浆料、染料、助剂、表面活性剂等,一般呈强碱性,色度很高, COD 较 BOD 高得多,可生化性较差。

(6) 印花废水:水量较大,除印花过程的废水外,还包括印花后的皂洗、水洗废水,污染物浓度较高,

其中含有浆料、染料、助剂等,BOD、COD 均较高。

(7) 整理废水:水量较小,其中含有纤维屑、树脂、油剂、浆料等。

(8) 碱减量废水:是涤纶仿真丝碱减量工序产生的,主要含涤纶水解物对苯二甲酸、乙二醇等,其中对苯二甲酸含量高达 75 %。碱减量废水不仅 pH 值高(一般 > 12),而且有机物浓度高,碱减量工序排放的废水中 COD_{Cr} 可高达 9 万 mg/L ,高分子有机物及部分染料很难被生物降解,此种废水属高浓度难降解有机废水。

2 印染废水处理方法

目前,国内的印染废水处理手段以生化法为主,有的还将化学法与之串联。国外也是基本如此。由于近年来化纤织物的发展和印染后整理技术的进步,使 PVA 浆料、新型助剂等难生化降解有机物大量进入印染废水,给处理增加了难度。原有的生物处理系统大都由原来的 70 % COD 去除率下降到 50 % 左右,甚至更低。色度的去除是印染废水处理的一大难题,旧的生化法在脱色方面一直不能令人满意。此外,PVA 等化学浆料造成的 COD 占印染废水总 COD 的比例相当大,但由于它们很难被普通微生物所利用而使其去除率只有 20 % ~ 30 %。

针对上述问题,近年来国内外都开展了一些研究工作,主要是新的生物处理工艺和高效专门细菌以及新型化学药剂的探索和应用研究。其中具有代表性的有:厌氧-好氧生物处理工艺、高效脱色菌和 PVA 降解菌的筛选与应用研究、高效脱色混凝剂的研制等。下面从物理法、化学法和生物法三个方面的评述着手,介绍目前印染废水处理的方法及研究的状况。

2.1 印染废水处理的物理法——吸附法

在物理处理法中应用最多的是吸附法,这种方法是将活性炭、粘土等多孔物质的粉末或颗粒与废水混合,或让废水通过由其颗粒状物组成的滤床,使废水中的污染物被吸附在多孔物质表面上或被过滤除去。目前,国外主要采用活性炭吸附法(多半用于三级处理),该法对去除水中溶解性有机物非常有效,但它不能去除水中的胶体和疏水性染料,并且它只对阳离子染料、直接染料、酸性染料、活性染料等水溶性染料具有较好的吸附性能。Saito T. 等人的

研究表明,活性炭的吸附率、BOD 去除率、COD 去除率分别达 93 %、92 % 和 63 %,活性炭吸附能力可达到 500 mgCOD/g 炭 ,污水如先曝气,则会加快吸附速率。但若废水 $\text{BOD}_5 > 200 \text{mg/L}$,则采用这种方法是不经济的。

吸附处理使用的吸附剂多种多样,工程中需考虑吸附剂对染料的选择性,应根据废水水质来选择吸附剂。研究表明,在 $\text{pH} = 12$ 的印染废水中,用硅聚物(甲基氧)作吸附剂,阴离子染料去除率可达 95 % ~ 100 %。

高岭土也是一种吸附剂,研究表明经长链有机阳离子处理,高岭土能有效地吸附废水中的黄色直接染料。此外,国内也应用活性硅藻土和煤渣处理传统印染工艺废水,费用较低,脱色效果较好,其缺点是泥渣产生量大,且进一步处理难度大。

2.2 印染废水的化学处理法

2.2.1 混凝法

主要有混凝沉淀法和混凝气浮法,所采用的混凝剂多半以铝盐或铁盐为主,其中以碱式氯化铝(PAC)的架桥吸附性能较好,而以硫酸亚铁的价格为最低。近年来,国外采用高分子混凝剂者日益增加,且有取代无机混凝剂之势,但在国内因价格原因,使用高分子混凝剂者还不多见。据报道,弱阴离子性高分子混凝剂使用范围最广,若与硫酸铝合用,则可发挥更好的效果。混凝法的主要优点是工艺流程简单、操作管理方便、设备投资省、占地面积少、对疏水性染料脱色效率很高;缺点是运行费用较高、泥渣量多且脱水困难、对亲水性染料处理效果差。

2.2.2 氧化法

臭氧氧化法在国外应用较多,Zima S. V. 等人总结出了印染废水臭氧脱色的数学模式。研究表明,臭氧用量为 0.886 $\text{gO}_3/\text{g 染料}$ 时,淡褐色染料废水脱色率达 80 %;研究还发现,连续运转所需臭氧量高于间歇运行所需臭氧量,而反应器内安装隔板,可减少臭氧用量 16.7 %。因此,利用臭氧氧化脱色,宜设计成间歇运行的反应器,并可考虑在其中安装隔板。

臭氧氧化法对多数染料能获得良好的脱色效果,但对硫化、还原、涂料等不溶于水的染料脱色效果较差。从国内外运行经验和结果看,该法脱色效

果好,但耗电多,大规模推广应用有一定困难。

光氧化法处理印染废水脱色效率较高,但设备投资和电耗还有待进一步降低。

2.2.3 电解法

电解对处理含酸性染料的印染废水有较好的处理效果,脱色率为 50 % ~ 70 %,但对颜色深、COD_{Cr} 高的废水处理效果较差。对染料的电化学性能研究表明,各类染料在电解处理时其 COD_{Cr} 去除率的大小顺序为:硫化染料、还原染料 > 酸性染料、活性染料 > 中性染料、直接染料 > 阳离子染料。目前这种方法正在推广应用。

2.3 印染废水的生物处理法

70 年代以来,国内对印染废水以生物处理为主,占 80 % 以上,尤以好氧生物处理法占绝大多数。从现有情况看,我国印染废水生物处理法中以表面加速曝气和接触氧化法占多数。此外,鼓风曝气活性污泥法、射流曝气活性污泥法、生物转盘等也有应用,生物流化床尚处于试验性应用阶段。但由于生物对色度去除率不高,一般在 50 % 左右,所以当出

水色度要求较高时,需辅以物理或化学处理。表 1 为国内印染废水生物处理工艺运用情况。

好氧生物处理对 BOD 去除效果明显,一般可达 80 % 左右,但色度和 COD 去除率不高,尤其如 PVA 等化学浆料、表面活性剂、溶剂及匹布碱减量技术的广泛应用,不但使印染废水的 COD 达到 2 000 ~ 3 000mg/L,而且 BOD/COD 也由原来的 0.4 ~ 0.5 下降到 0.2 以下,单纯的好氧生物处理难度越来越大,出水难以达标;此外,好氧法的高运行费用及剩余污泥处理或处置问题历来是废水处理领域没有解决好的一个难题。据资料报道,一般污泥处理或处置费用占整个污水厂费用的 50 % ~ 70 % (国外),在国内也占 40 % 左右。由于上述原因,印染废水的厌氧生物处理技术开始受到人们的重视,探求高效、低耗、投资省的印染废水处理新技术已日显重要。

厌氧的主要处理构筑物是厌氧罐,Fukunaga N. 等人对传统消化罐作了改造,在罐内装填固定微生物,主要是专性产碱杆菌属。染料中的偶氮基因、三苯甲烷基因以及单氮基因聚合物,都能通过厌氧分

表 1 国内印染废水生物处理工艺运用情况

企业	处理能力/ m ³ /d	处理工艺	建成时间/ 年	投资/ 万元
苏州染料厂	90 ~ 100	生物转盘 (处理含酚废水)	1977	3.5
	1 500			326
无锡染料厂	1 200	表面曝气	1980	118
常州染料厂	3 500	生物炭塔	1978	448
南京化工厂	4 800	塔式生物曝气	1984	455
上海染化五厂	2 400	多级推流表曝	1980	93
上海助剂厂	1 800	生物流化床 (活性炭载体)		400
上海染料研究所	50	生物炭塔		8
	2 500	多级推流表曝	1984	241
上海染化厂	4 000	卡鲁塞尔生化曝气池	1989	1 300
北京染料厂	150	射流曝气	1989	887
大连染料厂	150	鼓风曝气 (二级生化) (高浓度进水)		189
青岛染料厂	2 500	加压生化塔 (前步厌氧处理)	1990	1 597
河南化工厂	4 800	表面曝气	1984	222.6
安阳染料厂	1 200	多级推流表面曝气	1992	120
济宁一化	3 000	鼓风曝气-生物接触氧化 (东区)		400
	1 500	鼓风曝气-生物炭塔 (西区)		
川庆化工厂	350	表面加速曝气		98.5
四川染料厂	2 400	延时曝气 (表曝)-接触氧化	1985	356
洛阳化工厂	100	2m 生物转盘	1980	30

注: 因无效 1987 年停运; 含填海造地费用。

解,通常在中温条件下进行(37℃),水力停留时间6h,主要含甲基红染料的污水颜色能完全去除。有研究表明厌氧处理丝绸印染废水,在 $HRT = 1.0 \sim 1.1d$,COD去除率74%~82%,脱色率分别为:黑色51%、紫红色94%、玫瑰红96%、茄紫30%、大红55%。用UASB和管道厌氧消化器直接处理高浓度染料废水的中长期运行结果表明,废水中的色度和COD去除率分别稳定在80%和90%以上。

为了探求高效、低耗、低投资的印染废水处理新技术,近年来在厌氧法与好氧法的结合方面进行了大量的试验研究,获得了很大的成功。此时与好氧法结合的厌氧处理已不是传统的厌氧消化,它的水力停留时间(HRT)一般为3~5h,只发生水解和酸化作用。这一工艺流程的提出主要是针对印染废水中可生化性很差的一些高分子物质,期望它们在厌氧段发生水解、酸化,变成较小的分子,从而改善废水的可生化性,为好氧处理创造条件。采用这一流程,较好地解决了PVA、染料的处理问题。这一流程的另一大特点是,好氧段所产生的剩余污泥全部回流到厌氧段,厌氧段有较长的固体停留时间(SRT),有利于污泥厌氧消化,从而显著降低了整个系统的剩余活性污泥量。因此,厌氧-好氧系统中的厌氧段具有双重的作用:一是对废水进行预处理,改善其可生化性能,吸附、降解一部分有机物;二是对系统的剩余污泥进行消化。

采用这一流程,目前主要开发了两种工艺:厌氧-好氧-生物炭接触工艺;厌氧-好氧生物转盘工艺。两种工艺在设备和工艺上各有特点。

2.3.1 厌氧-好氧-生物炭接触氧化工艺

主要设计参数如下:调节池:HRT 8~10h;厌氧池:HRT 3~5h;好氧池:HRT 6~8h;生物炭池:HRT 1~2h。

试验和实际应用表明,厌氧-好氧-生物炭流程在上述运转参数下,对于 COD_{Cr} 为800~1000mg/L的印染废水,处理效果完全可以达到国家排放标准,再稍加进一步处理还可回用,系统的污泥趋于自身平衡。目前已有多家生产厂采用该流程,运转时间最长的达5年以上,处理效果稳定,而且从未外排污泥,也没发现厌氧池内污泥过度增长。

2.3.2 厌氧-好氧生物转盘

将厌氧生物转盘与好氧生物转盘串联起来,用于印染废水处理,也取得了好的效果。该工艺中厌氧、好氧各有污泥分离与回流装置,整个系统的剩余污泥全部回流到厌氧生物转盘。一是为了提高生物量,因而也缩短总的水力停留时间,二是为了将多余的活性污泥消化在系统内部。该工艺流程也是兼备固着生长和悬浮生长的特点。还可通过向转盘投加絮凝剂进一步提高COD去除率和脱色率。该流程对COD、色度等的去除率均达到70%以上。适当投加微量絮凝剂,测得 COD_{Cr} 、色度的去除率可提高15%~20%。进一步提高厌氧池中的悬浮污泥浓度也可以提高脱色率和COD去除率。但该工艺中转盘的金属构件有腐蚀现象,需进一步研究解决。

3 碱减量废水处理方法

据资料介绍,目前处理碱减量废水的成熟技术在国内仍是空白。在研究该项废水的处理时通常采用化学法,化学法去除对苯二甲酸有较好的作用,但仍存在不少问题。

化学法处理碱减量废水的理论依据是:碱减量废水用酸中和使pH值达到4~6后,对苯二甲酸析出,去除对苯二甲酸的碱减量废水再与涤纶仿真丝印染废水中精炼、印染等其他工艺的废水混合,综合废水的pH值一般小于11, COD_{Cr} 不超过1400mg/L,在此情况下采用生化法进行治理,再经物化处理,出水即可达到国家排放标准。

通常碱减量废水处理的流程为:碱减量废水调节池→中和池→PE过滤器→出水与其它废水混合进一步生化处理。

采用化学法析出对苯二甲酸作为碱减量废水处理技术,然后用生物技术处理综合废水的方法是治理高浓度涤纶仿真丝印染废水的有效方法,是目前治理该类废水的主要途径。汕头经济特区新昌纺织印染厂有限公司实际应用表明:在原水水质浓度高、波动范围大的情况下,排放水可达到国家规定的水质排放标准。

该厂废水采用此法治理投资为5500元/ m^3 废水;占地面积 $0.61m^2/m^3$ 废水;电费为0.44元/ m^3 废水;药费为0.9元/ m^3 。

采用化学法处理碱减量废水虽然处理效果较好,但仍存在一些问题:(1)预处理工艺的最佳pH

值在 4~6 的范围内,而碱减量废水 pH 值为 12~14,降低 pH 值需耗用一定数量的酸,从而使运行费用提高,这是亟待解决的问题。(2)预处理产生的对苯二甲酸白色粉状物在工业上有回收利用价值,但市场销路有待开拓。

4 结论及存在问题

印染废水是一种水量大、色度高、组份复杂的废水,水质变动范围大。在城市下水道和污水处理厂建设较完善的城市,废水首先在工厂作预处理,达到城市下水道排放标准后进行集中处理。废水经过预处理再排放可改善污水水质,降低城市污水厂处理负荷,同时便于根据不同的废水水质采取不同的预处理手段。在对印染废水进行最终处理时,有机物的去除一般以生物法为主,对难于生物降解的印染废水,采用厌氧(水解)-好氧联合处理较为合适,对易于生物降解的印染废水,可采用一段生物处理。色度的去除,一般以物理化学方法为主,对于规模大、处理水平高的工厂,可采用电解、化学絮凝、臭氧氧化等工艺,对于小规模工厂,可采用炉渣过滤。

从我国染料行业废水治理技术的现状来看,尽管经过多年努力,已取得一批实用技术,解决了不少问题,但总体上没有实质性的突破,特别是产品结构及工厂布局等不合理因素的存在,加重了废水的治理难度。因此,认为解决废水问题的根本出路在于工艺改革,通过采用先进的生产工艺来减排或不排废水。这方面国内已有许多成功的例子,如苯胺和邻甲苯胺的生产将铁粉还原改为氢化还原,彻底消除了铁泥水的污染;又如以氢化还原代替硫化碱还原用于氨基苯甲醚的生产,彻底消除了含硫废水等。

预防和治理印染废水的污染是相辅相成的两个方面,如果既采用预防措施,又采用各种方法积极治理,并做到处理后的水循环使用,这不仅能降低水的消耗,而且能有效地减轻印染废水对环境的污染。

◎作者通讯处:100084 北京清华大学同方智能楼

电话:(010)62772625

张统 100028 总装备工程设计研究院环保中心

电话:(010)66358601

收稿日期:1999-11-30

广告·



中日合资

山西新联友滤材有限公司

SHANXI NEW FRIENDS UNION CO., LTD.

本公司建于我国优质无烟煤产地——山西省阳城县,由日本联友企业株式会社与山西省阳城县东辰滤料公司合资创立。总投资 400 万元人民币,占地 12 000m² 的无烟煤滤料生产工厂,由日本山菱工业株式会社和联友企业株式会社联合设计,由铁道部第十五工程局承建,并于 1995 年 10 月试产运行。主要生产设备包括:大型锤式破碎机、日本进口回转式筛机、密闭式管道输送及提升设备、除尘装置、全自动水洗、脱水流水线、精制无烟煤提取装置,存贮容量为 200t 的滤料库房。设计年生产能力为 20 000t,其中 50% 出口国外,是迄今我国给水材料行业为数不多的出口企业之一。

本公司投产以来,已有大量产品出口日本,普通煤滤料以及我公司独创的精洗无烟煤滤料,都得到了用户的好评。经建设部水处理滤料质量监督检测中心检验,各项指标均符合 CJ 24-2 标准的要求,同时由日本水道协会检测,质量符合该国 JWWA-A-103 标准。

地址:山西省阳城县北留镇

电话:(0356)4851019

传真:(0356)4851090

董事长:圆城 均(日本)

副董事长:王东虎 总经理:王坚强

国内业务部:(0356)2059739

国际业务部:(0356)2055722

E-mail:nfu@public.jc.sx.cn

Http://www.friendsunion.com.

邮政编码:048102 电报挂号:0645

海外总代理:日本联友株式会社

ADD:日本国东京都港区新桥

5-23-10 片山 BLDG

TEL:81-3-3433-67314

FAX:81-3-3433-6735

excess sludge production and discharge have been realized by submerged biofilm process. Bioaugmentation by dosing special bacterial species can reduce 16 % of sludge production. Dosing enzyme can decompose the large molecular organic compounds to smaller ones, which is easy to be absorbed and utilized by bacteria and hence facilitate the bacteria increase, by which the sludge production is reduced 50 %. Besides, ultrasonic technology, ozonation and novel Cambi process are all exhibited the capability of sludge reduction.

Advances on Redox Filtering Media Zhang Shoukai et al (31)

Abstract : In this paper one of the new developed material called MRPS for water treatment and its mechanism of water purification are introduced and explained. Also some experimental examples are given.

Summary of Printing-Dyeing Wastewater Treatment Technology Dai Richeng et al (33)

Abstract : In this paper, the properties of dyeing wastewater and their discharge pattern are introduced. The major treatment processes are summarized, including physical processes such as absorption, chemical processes such as coagulation, ozone oxidation and electrolysis; biological processes such as anaerobic (hydrolytic acidification)-aerobic-biological contact process and anaerobic bio-disk and aerobic bio-disk process. At the end of the paper, it is suggested that the best way to solve dyeing wastewater pollution lies on the comprehensive control including production process reformation to reduce pollutant discharge, wastewater reuse and suitable treatment of wastewater discharge.

Reuse of Electro-Plating Water Shen Jian (38)

Abstract : Ion exchange is one of practical measures to treat electroplating wastewater for reuse. The process, operating condition and excellences of this process are discussed and also the requirements on water quality of electroplating are added.

Treatment of Wastewater with High Level of Organic Compounds and Ammonia by

UASB Reactor-AB Activated Sludge Process and Air-Floatation Jin Mantong et al (41)

Abstract : Wastewater with high level of organic compounds and ammonia discharged from enzyme synthesis plant was treated by combined process composed of UASB Reactor-AB Activated Sludge Process and Air-Floatation. This process has been put into operation and the monitoring data show that the residual COD_{Cr} and $\text{NH}_3 - \text{N}$ in effluent are small; it is quite good to meet the national industry wastewater disposal standard.

Operating Expenses Comparison on Three Processes to Treat Surplus Ammonia Liquid Yin Chenglong et al (43)

Abstract : It is believed generally that the operating expenses of both catalytic wet oxidation and A/O biological denitrification treating coking wastewater is much higher than conventional biological treatment. The authors of this paper calculated the expenses on the basis of given and experimental data in practical design for a coking plant with capacity of 600 thousand tons of coke per year and concluded that no contrast was presented, the calculated expenses are 25.35, 28.77 and 29.72 RMB per cubic meter of wastewater for conventional biological process, A/O biological denitrification and catalytic wet oxidation respectively. All of the three are easy to accept by enterprises.

Design and Programming of Circulating Water Cooling Station Song Yu (46)

Abstract : The design of the circulating cooling water station of BASF-Huayuan Co. is presented briefly in this paper. A computational program that is easy to master by designers has been proposed to replace the tedious calculations in design stage of circulating cooling water system.

On Planning of Urban Fire Water Supply Wu Xuewei et al (50)

Abstract : The existing problems and potential troubles in recent urban fire water supply are discussed and counter-measures are suggested to meet the requirements in urban fire plan and urban fire water supply plan.

Water System Design of Fengge Yayuan Residential Area Kuang Jie (53)

Abstract : Some new practices in indoor water system design for residential buildings such as the selection of pipeline materials, water supply patterns and lavatory drainage patterns, the adoption of IC cachet based water meter and the application of indoor pressure-reducing fire hydrants are described in this paper.