

难生化降解的印染废水 物化处理新工艺

肖羽堂 王冠平 许建华

(同济大学环境学院 上海 200092)

摘要 本文指出了印染废水中常用物化脱色方法的局限性。主要讨论了印染废水中物化法脱色技术的优化组合工艺技术。

关键词 印染废水 物化法 脱色 新工艺

1 前言

近几年来,纺织印染行业为了适应市场经济的发展,不断改变产品结构,提高产品性能。由此带来纺织印染废水中难以生化降解的物质日益增多,废水水质不断改变,导致生化法对印染废水的处理效果下降,尤其是废水脱色很不理想。为此,人们对物化法处理印染废水作了大量的研究。目前,我们常用的印染废水脱色处理的主要方法有^[1]:(1)中和法。即调整废水的 PH 以改变有机染料在水相中的溶解度和显色特点来实现脱色的目的。该方法操作十分简单,成本低,但使用局限性大,脱色效果差;(2)氧化法。使用 O_3 或 H_2O_2 等氧化剂将染料的生色基团氧化破坏而脱色,同时将废水中的有机物氧化成 CO_2 、 H_2O 和 NO_3^- 等。此方法对疏水性染料的脱色效果不理想,且费用高;(3)吸附法。利用活性炭之类的吸附剂吸附染料等杂质,达到脱色的目的。该方法效果好,但费用太高;(4)反渗透法。通过半透膜,选择性地去除废水中的溶质,从而使废水脱色,这是一项较新的废水处理技术,但需用专用设备,投资大;(5)凝聚沉淀法。在废水中投加一定量的凝聚剂,使污染物被凝聚剂表面吸附并形成絮凝物沉淀析出,从而达到脱色的目的。

下面就我国印染废水脱色技术方面的物化法组合工艺作综合评述,以期为我国印染废水综合处理优化方案的选择提供参考。

2 物化法新工艺

2.1 活性炭填充电极电解法

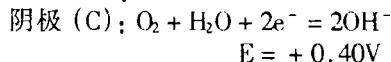
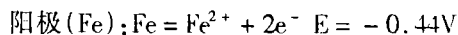
活性炭吸附法用于印染废水处理,由于吸附容量低,再生工艺复杂,处理成本高,在

广泛使用上受到了限制。生物炭法尽管吸附容量有一定提高,但处理容量仍偏低。李厚梅等^[2]研究者用该法对不同的染料废水进行处理。研究表明:用活性炭填充电极电解法处理印染废水有以下特点。(1)处理效果好,能使一级处理后 COD_{Cr} 200~350mg/l 的水样达到 COD_{Cr} 100mg/l 以下,并且无二次污染。(2)脱色效果显著,不用投加其它脱色氧化剂,可使色度 300 倍以上的印染废水降到 20 倍以下,脱色效果可达 18% 以上。(3)活性炭不需再生处理,简化了工艺过程,降低了处理成本。(4)设备制造简单,操作易掌握,管理方便,连续运行、间歇法运行均可。(5)适应范围广,几乎所有的废水中的染料色度都能适应。

目前,对活性炭填充电极法的处理机理尚不十分清楚,由于有机物在电解过程中发生的一系列电化学反应十分复杂,这些尚需进一步研究。另外,活性炭的使用寿命需进一步试验才能得出结论。减少能耗,降低成本,延长活性炭的使用寿命是该工艺方法的主攻课题。

2.2 腐蚀电池法

此法利用铁屑和烟道灰组成腐蚀电池,采用铁屑/烟道灰过滤——混凝组合工艺处理印染废水。机理如下:(1)电化学作用。相互接触的铁屑与烟道灰,由于电势有明显差异,在电解质溶液中可作为粉状电极,构成腐蚀电池的阴阳极,分别发生下列电极反应:



生成的 Fe^{2+} 及 $Fe(OH)_3$ 具有还原降解。

混凝和吸附作用,这样,无需外加电能就使污物转化去除;(2)还原降解作用。在酸性条件下,偶氮型染料的发色基团($-N=N-$)会被溶液中的 Fe^{2+} 还原降解: $4Fe^{2+} + R-N=N-R' + 4H^+ = R-NH_2 + R'-NH_2 + 4Fe^{3+} + 4OH^-$ 。上述过程破坏了偶氮基,使大分子染料离解为低分子无色物质,因而此法具有脱色效果;(3)物理吸附作用。烟道灰由炭粒子和矿物质构成,由于结构上的多孔性具有吸附性能;(4)混凝作用。在 PH 调至碱性且有 O_2 存在下,铁屑很易发生下列反应: $4Fe^{2+} + 8OH^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$, 生成的 $Fe(OH)_3$ 以多种电荷离子状态存在,具混凝性能。由于烟道灰本身为碱性,对溶液 PH 有一定调节作用,并有利于 $Fe(OH)_3$ 胶体的形成。综上所述,腐蚀电池法处理印染废水具

有多种作用机制,以电化学作用为主,兼有还原降解、吸附和混凝作用。

李凤仙等^[3]采用铁屑——烟道灰过滤和混凝组合工艺处理染色废水,其流程如图 1 所示。采用此工艺处理原水 $COD_{Cr} 300 \sim 800mg/l$, 色度 $300 \sim 800$ 倍, PH $8 \sim 11$ 的印染废水时,出水 COD_{Cr} 常在 $100mg/l$ 以下,色度 50 倍以下, COD_{Cr} 去除率达 85% 以上,脱色率 95% 以上,出水各项指标均达国家标准。

腐蚀电池法具有以废治废、节约资源、投资省和运行费用低等特点。该工艺流程简单、占地少、便于上马、操作管理方便,尤其适合中小型纺织印染厂的废水治理。但设计和运行中必须防止铁屑结块,以免影响处理效果,此外,还要考虑铁的回收利用。

2.3 催化氧化——碱渣回流深度处理工

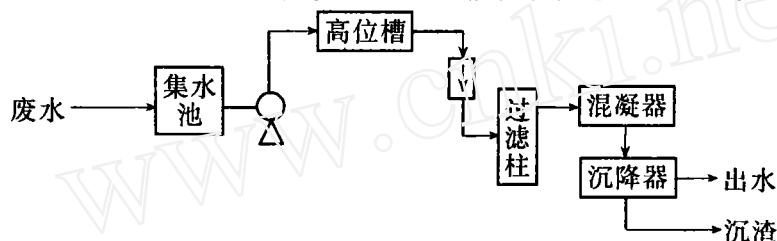


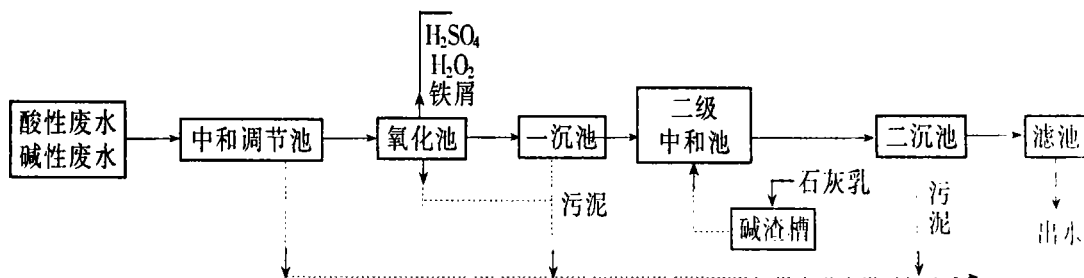
图 1 过滤—混凝处理印染废水工艺流程

艺流程

胡太锦等^[4]人利用此工艺处理高浓度染料废水,特别经济有效。该法尤其适合以水

溶性染料为主的废水处理。处理工艺见图 2。

该工艺将炉渣滤池设在流程末端,一可



使滤料更换周期加长,便于实用;二是作为水质控制设施,不会因原水浓度增加而发生超标排放。催化氧化——碱渣回流深度处理高浓度染料废水是在多种酸碱染料废水进行混合、中和的基础上,以铁屑为催化剂, H_2O_2 为氧化剂,控制适当的 PH,进行催化氧化,破坏染料分子结构,再辅以石灰碱渣回流中和,炉渣过滤。试验结果表明:(1)高浓

度染料废水进行混合、中和后,使某些染料在低 PH 条件下析出,然后再以石灰中和至 PH 小于 5.5,作为催化氧化的预处理;(2)控制氧化废水 PH $3 \sim 4$, Fe^{2+}/H_2O_2 为 $1/8$,碱渣回流比 $2 \sim 3$,二级中和液 PH 8 ,再经过炉渣过滤处理,染料废水 COD_{Cr} 从进水 $4432mg/l$ 降到 $100mg/l$ 以下,色度从 3030 倍降低到 50 倍以下, COD_{Cr} 和色度去除率 99% 以上;(3)经

碱渣回流后,总污泥体积缩小达 $2/3 \sim 3/4$;
(4)该工艺处理成本很低。由于碱渣回流,减少了污泥量,还可减少脱水设备,降低总电耗。若采用废铁屑和废硫酸,还可进一步降低废水处理费用。

2.4 烟道灰吸附——化学凝聚法组合工艺
杨润昌等^[5]利用烟道灰吸附——化学凝聚法处理毛纺厂印染污水,其工艺流程如图3所示。

本试验工艺原理与一般化学凝聚的不

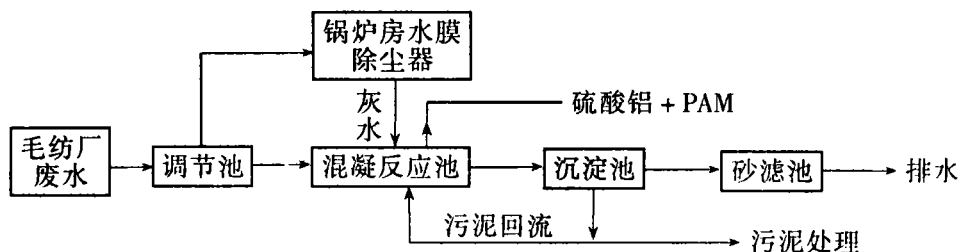


图3 试验工艺流程示意图

同之处在于,一是利用了锅炉烟道灰;二是混凝污泥循环使用,强化凝聚过程和吸附过程。

烟道灰一般为 $1 \sim 200$ 微米的颗粒,比表面积大,具有空心网状和无定型蜂窝状的结构,类似粉状活性炭,是一种良好的吸附剂。沉淀池混凝污泥主要含有大量的絮凝体,虽然它们吸附了废水中的 COD,但这种吸附平衡只是对于出水中的 COD 浓度而言,对于凝聚反应池进口处的高 COD 浓度废水来说,还能继续发挥吸附作用,同时,这种絮凝体在返回到反应池中后,由于搅拌破碎而露出的内表面,同样具有吸附和粘附能力。

本工艺流程用于毛纺染色废水试验,结果表明,当进水 COD 为 $800 \sim 1100\text{mg/l}$,色度 $600 \sim 1200$ 倍时,废水 COD 去除率可达 $84 \sim 86\%$ 以上,色度去除 $95 \sim 97\%$ 。为毛纺印染污水开辟了一条以废治废、费用低、效率高的有效治理途径。

李国发等^[6]采用化学凝聚——半煤渣吸附法处理棉纺印染废水,同样经济有效。试验选用碱式氯化铝为絮凝剂,半煤渣(即炉渣和粉煤灰混合物)为吸附剂,采用塔式吸附装置。研究表明,化学絮凝——半煤渣组

合工艺对棉纺印染废水的处理效果明显优于生化法。当废水 COD_{Cr} 为 813mg/l ,色度 400 倍时,采用生化法处理后出水 COD 为 525.3mg/l ,出水色度 180 倍;而采用上述组合工艺处理后出水 COD_{Cr} 为 267.2mg/l ,出水色度为 80 倍。该方法尤其适合于 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 偏小的难生化的印染废水。

2.5 同步吸附——混凝——氧化法^[7]

对于用常规混凝——生化工艺处理而远未能达到排放标准的染色废水,在原设施的基础上改用在反应池中同时投加改性凹凸棒石,碱式氯化铝,水解聚丙烯酰胺和次氯酸钠的同步吸附——混凝——氧化法处理后,基本上达到了排放标准,其中对废水的脱色效果尤佳。试验得出,为废水 COD_{Cr} 为 $600 \sim 1100\text{mg/l}$,色度 $200 \sim 500$ 倍时,采用原工艺处理时,出水 COD 为 $337.5 \sim 674\text{mg/l}$,出水色度 $51 \sim 119$ 倍;而采用上述改进工艺处理后出水 COD_{Cr} 在 100mg/l 以下,色度在 16 倍以下。

同步吸附——混凝——氧化处理工艺流程见图4所示。

该处理工艺的主要特点是吸附剂(改性

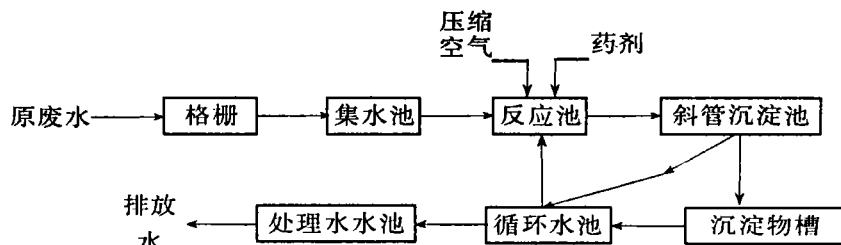


图4 工艺流程框图

凹凸棒石粉末)、混凝剂和氧化剂依次加入同一个反应池,使它们在同一空间内几乎同时完成相应的作用;其次是利用空气鼓泡进行搅拌,以利于上述三个作用的进行。如果废水处理的结果不理想,还可以利用循环水池将其返回反应池重新处理。

该法处理染色废水的机理是:鉴于凹凸棒石表面的负电性,其原土和经过适当修饰改性的产物分别对阳离子染料和活性染料呈现较强的吸附脱色作用^[12],而对色度和 COD_{Cr} 都比较高的染色废水来说,一般采用吸附——混凝工艺的效果都比较明显^[13]。也有研究表明,染色废水中加入次氯酸盐以及有机聚电解质及无机混凝剂将非常有利于非离子型表面活性剂和其它印染助剂的去^[14]。因此,在同一反应池中同时投加凹凸棒石、无机和有机混凝剂以及次氯酸钠,对处理废水中含有多重性质各异的染料和助剂,特别是含有大量阳离子染料和阴离子染料时,处理效果特别显著。同步吸附——混凝——氧化法特别适用于原有处理效果极差的混凝——生化法设施的改造,为水质多

变,尤其含大量阳离子和阴离子染料的废水处理提供了一条新途径。

2.6 吸附气浮法

吸附气浮法是一种固液分离技术。全过程包括吸附和气浮:首先用一些高度分散的粉末状无机吸附剂(如膨润土、高岭土等)吸附分散在水中的染料离子和其它可溶性物质,然后加入气浮剂,将其转变为疏水性颗粒,通过气浮除去。该技术综合了吸附和气浮的特点,具有效率高,适用性广,占地面积少等特点。70年代开始,日本的K·Kobayashi等人应用吸附气浮法脱除染料离子,取得了较好的效率^{[8][9]}。国内没有见到同类研究的报导。

朱建华等^[10]采用膨润土为吸附剂,以木质素阳离子表面活性剂和苯扎溴胺、溴化十六烷基三甲胺等为气浮剂,按照图5工艺流程,研究了吸附气浮法脱除阳离子染料,直接染料和酸性染料的效果。

研究表明,吸附气浮法对上述三种染料浓度为20~100mg/l时。染料的去除率

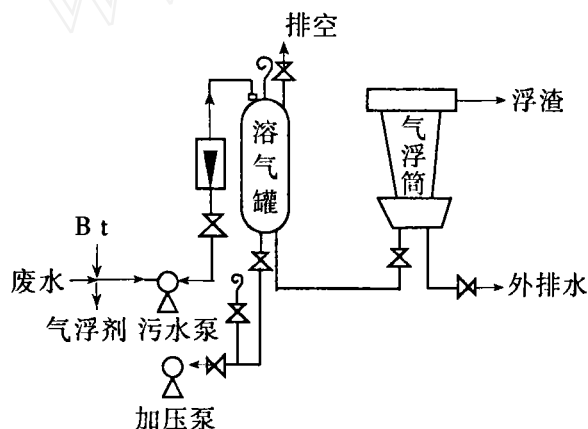


图5 吸附气浮法处理工艺示意图

均大于95%,脱色率大于90%。

此外,高宝玉等^[11]提出了两个治理印染废水的综合物化流程:(1)SE-I型絮凝剂絮凝→气浮→次氯酸钙氧化→炉渣吸附;(2)SE-I型絮凝剂絮凝→气浮→活性炭吸附,并对每个处理过程进行了条件实验。实验结果表明:COD_{Cr}为500~1200mg/l,色度250~400倍,PH11~13的印染废水经上述流程(1)处理后,出水COD_{Cr}<150mg/l,色度<80倍;COD去除率达82~87%,色度去除

率达88~92%,经上述流程(2)处理后,出水COD_{Cr}<100mg/l,色度<20倍;COD_{Cr}去除率达89~92%,脱色率达97~98%。经上述两个流程处理后的出水水质分别接近或达到国家排放标准。

3 综合评价与结论

活性炭填充电极法广泛适用于各种低浓度印染废水处理,成本低,活性炭不需再生,但对高浓度印染废水,除去效果欠佳,因此,一般常作印染废水二级处理或深度处理

用。腐蚀电池法具有多种除污染机制,因此对各种印染废水均具有较好的除去效果,但运行操作不当时,易引起铁屑结块、堵塞,从而使处理效果下降。催化氧化——碱渣回流处理高浓度有色印染废水特别适用,对低浓度印染废水较少使用,一般对水溶性染料为主的废水多采用此法,可获得较佳的处理效果,但该法处理工艺较复杂,实际应用上受到限制,一般作为深度处理工艺。烟道灰——化学凝聚法处理效果好,运行费用低,尤其适用于极难生化的印染废水处理。但该法产生大量污泥沉渣,必须考虑沉渣的处置与利用。同步吸附——混凝——氧化法适用于高色度阳离子、阴离子染料废水的处理,但操作运转复杂,处理效果较难控制。气浮与吸附组合工艺处理效果好,脱除阳离子染料,直接染料和酸性染料效果显著,该工艺流程简单,分离效果好,脱色率高,适应性广,吸附剂和气浮剂来源广、成本低,易于生产开发,因此该法应用前景广阔。

纺织印染废水水质复杂多变,采用单一的物化方法或生物法,处理效果不理想,出水不稳定,难以达标。而采用物化法优化组合工艺技术,处理效果稳定,脱色率高,出水水质好,明显优于生物法和单一的物化法处理效果,并且物化法综合工艺流程具有处理成本低,适应性强等优点,为难生化的印染废水和染料工业废水处理开辟了一条新途径。

参考文献

- [1] 邱瑾等 环境污染与防治, 1994, 16(5): 14~16
- [2] 李厚梅等 工业水处理, 1987, 7(3): 49~51
- [3] 李凤仙等 化工环保, 1995, 15(3): 157~158
- [4] 胡大镛等 上海环境科学, 1992, 11(7): 14~16
- [5] 杨润昌等 湘潭环保科技, 1989, NO.1: 14~16
- [6] 李国发等 环境工程, 1993, 11(2): 7~9
- [7] 裘祖楠等 环境工程, 1994, 12(5): 5~7
- [8] Marko Zlokamiki: New Approaches in Flotation Processing and Waste Water Treatment in the Chemical industry. German Chemical Engineering. 1992, 5(2): 109~112.
- [9] (日) 化学工场, 利用本身流动能高速絮凝沉淀装置, 见: 天津化工, 1974, (1)。
- [10] 朱建华等 环境工程, 1993, 11(1): 10~12
- [11] 高宝玉等 环境科学与技术, 1992, NO.3: 40~42.
- [12] 日本公开特许 75-60468
- [13] 日本公开特许 74-21957

