

含聚乙烯醇浆料印染废水的处理方法

钱建栋 (苏州经贸职业技术学院, 江苏苏州 215009)

摘要: 研究了聚乙烯醇浆料在纺织品上浆工艺中的应用, 围绕含聚乙烯醇浆料印染废水的特点讨论了该印染废水处理的各种方法。

关键词: 聚乙烯醇浆料; 印染废水; 处理

织造工程中浆纱是一道关键工序, 浆纱的目的主要是提高纱线的耐磨性, 减少毛羽, 适当增加纱线的强力, 减少伸度, 以承受纱线在织造过程中复杂的机械作用能力, 提高纱线的可织性能。纺织浆料有淀粉、聚乙烯醇 (PVA) 和丙烯酸类三大类。现在国内外主要使用的仍然是这三大类浆料。天然淀粉和变性淀粉来源丰富, 价格低廉, 但其上浆性却难以让人满意; 由于 PVA 价格低廉, 具有优良的成膜性、粘附性及易与其他浆料相容性的特点, 至今尚未出现能与 PVA 上浆性能相媲美的其它类浆料, 所以仍被广泛使用, 并在某种程度上还有增加的趋势^[1]。

1 聚乙烯醇浆料的应用

聚乙烯醇常称为 PVA (Polyvinyl Alcohol), 是一种典型的水溶性合成高分子化合物, 它是由聚醋酸乙烯酯通过醇解而得。PVA 具有优良的上浆性能, 对纤维素纤维和疏水性纤维都有很好的粘着性能。与淀粉浆料相比, PVA 具有更好的成膜性, 浆膜强伸度高 (浆膜强力 4.9N, 伸度在 200%左右), 耐疲劳性能好 (屈曲次数 >10000, 淀粉是 400 左右), 耐磨性也很好。常被誉为“坚而韧”, 对天然纤维和一般的合成纤维也有较好的粘附性。PVA 的主要质量指标有两个: 聚合度 (DP) 和醇解度 (DH)。我国和美国、日本等许多国家的 PVA 产品都以这两个质量指标表示产品规格, 例如: 我国产品以 1799, 1788 表示。前两位数字的 100 倍即是 PVA 的聚合度 (DP=1700); 后两位数字除

以 100 即是醇解度 (DH=99moL%; DH=88moL%)。它们的化学结构式可表示如下:
完全醇解 98±LmoL%, 部分醇解 88±1moL%。



纺织经纱上浆用的 PVA 规格, 一般是 1799, 1795, 1792, 1788, 1099, 1088, 0599, 0588 等^[2]。纺织厂可根据上浆纤维种类、纱线结构、织物结构、织机类型等因素选择所需的 PVA 规格。

由于历史的原因和种种因素, 长期以来我国经纱上浆用 PVA 为纤维级的 1799 (DP=1700 DH=99moL/%) 为完全醇解型, 由于它的聚合度和醇解度高, 导致水溶性差, 一般要在 95℃以上高速搅拌 (760~1400r/min) 2.5h 以上才能完全溶解, 其次容易结皮, 在上浆过程中容易造成浆斑, 且因浆膜强度高造成干分绞时分纱困难, 再生毛羽多, 倒断头、并绞头增加。

根据试验资料表明, 经纱上浆用 PVA 以其综合性能考虑选用聚合度和醇解度 (DP=1000~1100, DH=92~95moL/%) PVA 更为合适。

2 含 PVA 退浆废水处理技术及分析

退浆工序主要是去除织造过程中加在经纱上的浆料, 使织物与染料间有更好的亲和力。

目前棉混纺织物上浆大多采用 PVA, 因此, 退浆废水中含有大量的 PVA。

PVA 属于高难度生物降解的有机物, 测试数据表明, 高聚合度 PVA (如 1799) COD_{Cr} (化学需氧量) 为 18000mg/kg , BOD_5 (生物需氧量) 为 800mg/kg , $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的比值 ($800/18000=0.044$) 比较小, 它反映了物质对环境污染的影响程度比较大 (比值越小, 影响越大)^[3]。

一般退浆废水中的 PVA 浓度都比较低, 实际工程中, 目前针对此类废水普遍采用的处理方法是“物化+生化”。废水经调节池进行水质水量的调节后, 进入混凝沉淀池 (通过加入混凝剂), 后进入厌氧 (只控制在水解酸化阶段)、好氧等生化处理单元, 通过筛选培育高效菌种降解部分 PVA, PVA 的去除率可达到 $60\%\sim 80\%$, 一般很难满足行业排放标准。在某些纺织工厂的圆网糊料印花工艺 (如窗帘布印花) 中, 一般也使用 PVA 作为染料的载体, 印花废水中的 PVA 浓度较高, 一般可以达到 1000mg/L 以上, 其对应的 COD_{Cr} 可以达到 1600mg/L 左右。此类废水因其浓度很高, 故采用传统的“物化+生化”处理方法也很难处理。

国内外对含 PVA 废水的治理进行了较多研究, 处理方法基本上分为两大类, 即物化法和生化法。物化法中主要有泡沫分离、超滤盐析、氧化剂氧化等技术。生化法常采用活性污泥法, 利用微生物的新陈代谢作用, 通过分离高效 PVA 降解菌的生物强化技术, 降解 PVA。

2.1 生化法

PVA 废水相对好氧速率大于内源呼吸好氧速率, 即 PVA 对微生物无毒, 但高浓度 PVA 浆料只能溶于高温热水中, 在生化处理中, 随着温度的降低, 呈胶状析出, 微生物难以破开其中的反应键, COD 较高, B/C 的比值比较小, 因此难以被生物降解。若用生化法, 需选择合适的预处理技术, 增加可生化性是处理的关键。

采用缺氧反硝化—接触氧化系统处理含 PVA 废水, 处理后 COD_{Cr} 去除率可达到 96.3% 。采用混凝气浮+兼氧生化作为废水的预处理措

施, 后续生物接触氧化和氧化塘, 可使得出水的 COD 浓度低于 150mg/L 。但生化法对废水的要求比较高, 目前一般印染厂的退浆废水往往是多种废水混合在一起, 降解耗时长, 且退浆废水的排放通常是季节性的, 是经常变化的, 往往会因措施滞后而达不到预期效果。

2.2 膜法处理 PVA 退浆水

膜法是一种较好的方法, 不需要外加其它的药品和设备, 操作简便, 耗能低。采用中空纤维超滤膜装置, 研究了料液运行时间、膜两侧压差、温度、主流液循环流量对渗透通量及截留率的影响, 解决工业上 PVA 退浆水的处理。如某纺织印染厂采用超滤膜装置将含 PVA 质量分数为 1% 的退浆废水浓缩至 10% , 其处理量为 $4.5\text{m}^3/\text{h}$, 浓缩液产量为 $0.45\text{m}^3/\text{h}$, 运行最高压力为 $7\times 10^5\text{Pa}$, 浓缩液回用到棉布退浆。研究发现, 采用分子截留量为 3 万的聚砜纤维膜的超滤设备, 在压力为 $2\times 10^5\text{Pa}$ 、温度 80°C 、搅拌速度为 200r/min 情况下, COD 去除率可达 87.5% 。

2.3 高级氧化技术处理

近年来, 高级氧化技术在处理难降解有毒有害废水中得到了成功的应用。它是通过双氧水的光解、 TiO_2 的光催化、臭氧的光解等方法产生 OH 自由基, 从而诱导并激发了氧化反应的进行。根据雷乐成等研究, Fenton 氧化, 尤其是在紫外和可见光辐射下的光助 Fenton 氧化技术处理难降解的 PVA 高分子退浆废水, 氧化效率有极大提高。在低浓度亚铁离子、理论双氧水加入、中压紫外和可见光汞灯的辐射、反应时间 0.5h , 溶解性有机碳去除率达 90% 以上。

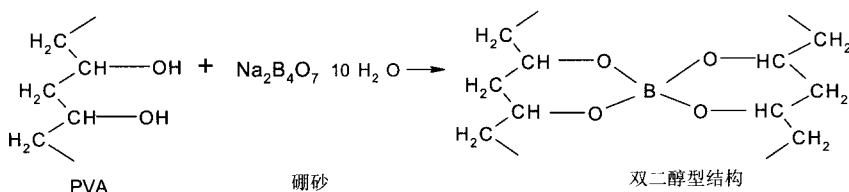
2.4 PVA 退浆废水的盐析回收法^[4]

随着经纱上浆浆料的发展, 合成浆料聚乙烯醇日益增加, 纺织废水的可生化性大大降低, 传统的工艺效果不佳。因此, 首先分流回收难降解成分是必要的。聚乙烯醇(PVA)具有 1, 3-二羟基结构, 它属于非离子型聚合物, 不能用一般所采用的产生电荷的凝聚剂进行凝聚沉淀, 但它的水溶液会由于受到盐析作用而增稠

变浓。退浆废水中的PVA呈溶解态,其分子较大,性质类似于亲水胶体。

当盐类的浓度足够大,盐离子可以产生很强的水合能力,借助于其自身的极性作用,将大量的水分吸附到自己的周围,从而导致PVA发生脱水沉淀,这是盐析作用。通常在PVA水溶液中加入的凝结剂是由盐析剂和胶凝剂构成,盐析剂通常是元素周期表中第I或第II族金属元素的无机盐,硫酸钠是一种较为经济有效的盐析剂。但是若只用 Na_2SO_4 回收PVA,其用量很大,药剂费较高,因此不能单纯采用 Na_2SO_4 进行凝聚回收。经实验发现,PVA是多元醇,硼砂可以在PVA大分子间产生双二醇型结构,形成立体交联,其胶凝作用较大^[5]。

反应式如下:



因此,对于浓度较高的退浆废水,可直接用盐析法进行回收,而对于浓度较低的,可先采用其他方法进行浓缩,再用盐析法回收工艺,有利于后续的生化处理,具有较好的经济效益和环境效益。

3 结论

(1) PVA虽有环境问题,但它的上浆性能使它还会有一定的市场,尤其是对棉混纺织物,在某些领域内还有增加的趋势。

(2) 生化法处理PVA废水,降解耗时长,处理效果差;膜法虽操作简便,耗能低,但膜污染严重,进口膜组件价格昂贵;高级氧化技术的运行成本太高,很难在工业上推广使用。采用盐析回收法虽可使资源合理利用,但盐析后,水中由于盐类含量很高,进入生物处理构筑物时,会导致微生物细胞脱水,生物活性下降,甚至完全丧失,生物膜大块脱落,盐析水

根据闫德顺、刘三学等研究,使用硫酸钠 12g/L ,硼砂 1.2g/L ,反应时间 15min ,反应温度 30°C ,溶液 pH 为 $8.5\sim 9.5$,当PVA浓度较高(达到 10g/L)时,PVA回收率 $>92.5\%$ 。在相同条件下,加入 1.2g/L 的助凝剂,硫酸钠用量减少了 50% ,而处理效果并没有降低,出水中二价盐类的浓度降低了,有利于后续生化处理。同济大学徐竟成等人对盐析法回收的PVA进行再利用研究,东华大学早在上世纪九十年代初就成功采用超滤浓缩盐析法处理含PVA退浆废水,回收液可用于经纱上浆,二价盐类浓度较大的可作民用粘合剂、信封、邮票等的粘贴用。

不可单独进行生物处理,需先采取措施降低盐类浓度。

(3) 从清洁生产的角度来看,应在生产工艺中尽可能提高原材料的利用率,消除和减少高浓度PVA废水的排放。例如:在管理上要杜绝管道阀门的跑、滴、漏,消除原料在车间过道上的散落;废水设专门管线,实行浓淡废水分流,对高浓度的PVA废水单独收集处理后回用,从而减少废水排放量及浓度,降低处理的成本。清洁生产也是环境发展的必然趋势。

参考文献:

- [1] 周永元. 纺织上浆的发展与建议. 纺织导报, 2001(5): 110-116.
- [2] 周永元. 经纱上浆及浆料中几个问题的探讨. 棉纺织技术, 1993(9): 518-521.
- [3] 刘正超. 染化药剂. 中国纺织出版社, 2004, 558-572.
- [4] 陈荣圻, 王建平. 生态纺织品及环保染料[M]. 中国纺织出版社, 2002, 436-451.
- [5] 李春辉. 纺织废水处理回用技术的研究技术进展[J]. 纺织导报, 2003(6): 132-136.

(收稿日期: 2009-08-12)