

印染废水处理研究进展*

于清跃

(南京化工职业技术学院化工系 南京 210048)

摘要 印染废水含有大量难生物降解有机物,色度极高,难以用单一的方法对其有效处理。比较各种印染废水处理技术,有效的处理工艺是通过物化处理减少印染废水的生物毒性,提高可生化性,再采用处理成本较低的生化法进一步处理。

关键词 印染废水 物理处理 化学氧化 生物处理

Advances in the Treatment of Printing and Dyeing Wastewater

YU Qingyue

(Department of Chemical Engineering, Nanjing College of Chemical Technology Nanjing 210048)

Abstract The dyeing wastewater can not be effectively treated by using solely process due to its containing of much refractory bio-degradable organism with extremely high chrome. The comparison of different treatment technologies of printing and dyeing wastewater shows that the combination of physical-chemical process with biological process is the most economical and effective way.

Key Words printing and dyeing wastewater physical treatment chemical oxidation biological treatment

0 引言

印染废水是纺织工业产生的污染最为严重的废水,其排放量占工业废水总排放量的10%以上,是当前最主要的水体污染源之一,印染废水的综合治理是一个迫切需要解决的问题^[1-2]。

印染废水主要包括毛纺厂的染色、缩绒和洗毛过程中产生的以羊毛脂、酸性染料、助剂为主要污染物的废水,棉布印染厂在退浆、煮练、漂白、丝光、染色和印花过程中产生的以浆料、染料、助剂、纤维蜡质和果胶为污染物的废水,苕麻纺织印染厂脱胶、染色和整理过程中产生的以苕麻胶质以及染料和助剂为主要污染物的废水,丝绸纺织厂在缫丝、精练、染色以及整理过程中产生的以丝胶与染料、助剂为污染物的废水,针织厂在碱缩、煮练、染色和后处理时产生的纤维蜡质和染料、助剂为污染物的废水。废水成分复杂,色度在100~500倍,化学需氧量(COD)根据废水品质的不同从400 mg/L到2 500 mg/L不等,五日生化需氧量(BOD₅)相对较小,可生化性(BOD₅/COD)差,悬浮物达到100~400 mg/L,是较难处理的工业废水之一。根据污染物的不同,印染废水处理方法大致可分为生物法、化学法和物理化学法3大类。由于废水成分复杂,单一处理方法往往不能达到理想的处理效果,因此采用几种方法的组合来完成对印染废水的彻底处理^[3]。本文对这3类印染废水处理技术进行了分析与归纳。

1 物理处理法

1.1 吸附法

吸附法是采用多孔状物质的粉末或颗粒与印染废水混合,或使废水通过由颗粒状物质组成的滤床,使废水中染料与助剂等污染物吸附于多孔物质表面而除去,是应用较多的物理处理方法。陈孟林^[4]等研究了树脂吸附与H₂O₂-V₂O₅

催化氧化再生处理印染废水,发现印染废水中COD的去除率达到81.92%。王代芝^[5]研究了粉煤灰吸附处理印染废水,发现在搅拌20 min后,COD去除率为73.51%,色度去除率为89.17%。王湖坤^[6]等研究了活性炭作为吸附剂处理印染废水,废水COD去除率达85.7%,脱色率达82.9%。

吸附法单独使用时适用于低浓度印染废水的深度处理,具有投资省、方法简便易行的优点。在实际应用中,吸附法主要考虑吸附剂的选择以及吸附饱和后吸附剂的处理,特别是吸附剂的再生能力^[4-6],以减少二次污染,降低处理成本,提高废水处理的综合效益。

常用吸附剂主要有活性炭^[6]、工业废料(如煤渣)^[5]、天然植物废料(如木炭)^[7]以及人工合成树脂^[4]等。由于印染废水的水质复杂,单一的吸附处理无法达到理想的效果,实际应用中需要进一步开发适用性广的吸附剂,同时需要开发吸附技术与其他相关技术的组合工艺^[2-3]。

1.2 混凝法

混凝法是在废水中加入絮凝剂,使污染物等胶粒凝聚成沉淀物而被除去的物理处理方法,是一种应用广泛的印染废水处理技术。吴伟^[8]等研究了聚合氯化铝混凝剂处理印染废水,发现在加入量为160 mg/L时,COD去除率平均可达34.6%。郭敏晓^[9]等研究了聚合硫酸铁(PFS)和聚丙烯酰胺(PAM)复配处理印染废水工艺,认为PFS投加量为100 mg/L,搅拌速度200 r/min,搅拌时间0.5 min,PAM投加量为0.5 mg/L,搅拌速度60 r/min,搅拌时间5 min,沉淀0.5 h,混凝处理后出水中COD达到500 mg/L以内,达到市政入下水道标准,且处理成本低廉。张良林等^[10]研究了聚硅酸氯化铝(PASC)混凝法与Fenton均相氧化对印染废水强化处理,结果表明该法特别适用于处理同时含有亲水性和疏水性染

* 基金项目:江苏省高技术产业发展项目(JHZD05007),青蓝工程(2010-27)资助。

料的印染废水。张彦^[11]等研究了混凝组合工艺处理印染废水,装置运行结果表明 COD、BOD₅ 及色度的去除率分别达 90%、93.14% 和 97.14%。

混凝法以胶体化学理论为基础,絮凝剂在废水中发生水解、聚合等化学反应,生成的水解或聚合产物与废水中的胶体粒子发生静电中和、粒子架桥和黏附卷扫等作用,生成粗大的絮凝体后沉降除去。

混凝法的优点是工程投资费用低,设备占地面积小,处理量大,对含疏水性染料的印染废水处理效果好。其缺点是随水质变化需要改变投料条件,实际运行管理困难,对含亲水性染料的印染废水处理效果差,泥渣量大。

1.3 膜分离法

膜分离技术具有无相变、低能耗、操作简单、自动化程度高等优点,是近年来发展的一类新型分离技术。魏娜^[12]等研究了膜分离组合工艺在印染废水处理过程中的应用,认为随着膜分离技术的不断发展,其浓缩液的处理问题、膜污染问题等限制膜分离技术广泛应用的因素将逐渐被克服和改善,其推广和应用将是未来印染废水深度处理的一个重要方向。陈伟^[13]等研究了膜分离技术在印染废水分质处理与分段回用中的应用,认为膜分离技术是一种清洁生产工艺,能实现分离资源并回用,具有巨大的环境效益和经济效益。钟憬^[14]等用中空纤维超滤膜和反渗透技术处理羊毛印染废水,可使废水 COD 值、色度达标排放。刘梅红^[15]采用芳香聚酰胺类复合纳滤膜处理印染废水,发现处理性能优越。

膜分离技术虽然处理成本高,但是处理效果好,因而将膜分离技术作为印染废水的深度处理及回收利用技术^[16],彻底实现印染废水的处理和回用,在水资源十分短缺的形势下,将是一种极有前途的物理处理新技术。

1.4 磁分离法

磁分离法是将废水中微量粒子磁化后再分离。印染废水中的磁性污染物,可直接利用高梯度磁分离器分离;对于非磁性污染物,可通过投加磁种和絮凝剂,使磁种和污染物缔合,然后利用高梯度磁分离方法除去。国外高梯度磁分离法处理印染废水已进入实用研究阶段^[17]。

2 化学处理法

2.1 氧化法

氧化法是染料分子中发色基团的不饱和键在氧化剂的作用下断开,形成小分子量有机物或无机物。氧化法包括化学氧化、光催化氧化和超声波氧化。

曹向禹^[18]研究了 COD 为 3 000 mg/L、色度 550 倍的印染废水在二氧化氯催化氧化作用下的处理效果,在 pH 值为 6.5,二氧化氯投加量 100 mg/L,催化剂用量 1 g/L,常温反应 45 min,氧化处理后废水 COD 质量浓度小于 120 mg/L,色度小于 40 倍,废水 COD 和色度的去除率分别高达 96% 和 93%,达到国家纺织染整工业废水的排放要求。孙广垠^[19]等研究了 TiO₂ 光催化氧化法深度处理印染废水,pH 值为 6.0、TiO₂ 投加量为 0.5 g/L、光照时间 120 min、H₂O₂ 投加量为 3.0 mmol/L 的试验条件下,COD 和色度的去除率分别为 76.8% 和 89%。卜龙利^[20]等实验研究了微波辅助催化氧化连续处理印染废水,在废水进水量 8.3 mL/min,进气流量 120 mL/min,微波功

率 494 W 条件下,实验印染废水的 COD 去除率为 98%,色度去除率 99%。刘越男、吕效平^[21]研究了超声波内环流气升式反应器处理印染废水,实验证明,超声波内环流气升式反应器比超声、O₃ 单独作用简单之和印染废水的脱色率及 COD 去除率分别提高了 23.0% 和 6.5%。超声波内环流气升式反应器可以充分利用超声波的声化学作用并发挥内环流气升式反应器的传质系数高、供气效率高、混合效果好等特点。其结构简单,造价低,反应效果好,在废水处理领域有非常广阔的应用前景。

化学氧化法技术成熟,成功应用范例多,氧化剂多采用芬顿试剂(Fe²⁺ - H₂O₂)、臭氧、含氯氧化剂等。光催化氧化法是在紫外光作用下产生自由基,氧化染料分子而实现脱色,研究多以 TiO₂ 光催化氧化法为主,成功应用少。超声波法是超声波在废水中产生局部高温、高压、高剪切力,将易挥发有机物热解除去;难挥发有机物则通过与水分子裂解产生的高活性自由基·OH 和强氧化剂 H₂O₂ 发生氧化反应而被降解。

2.2 还原法

还原法使用的原料主要是铁屑。储金宇、光建新^[22]研究了铁屑还原法降解高浓度印染废水,铁屑为机械加工产生的废料,且消耗量少;所用活性炭电极为不溶性电极,因而运行消耗成本可以忽略。铁屑还原法能明显地提高废水的 BOD₅/COD 值,增加了印染废水的可生化性,因而广泛用作生化工艺的预处理。

郭冀峰^[23]等进行了还原水解 - 生物膜工艺处理印染废水的中试研究,处理后出水能达到并低于纺织染整工业水污染物排放标准(GB4287—92)的一级标准,显示了联合工艺优良的适应性。

2.3 电化学法

电化学法是利用电解作用,把水中的污染物去除或把有毒物转化为无毒或低毒物^[24]。高立新^[25]等研究了以 Fe - PbO₂/不锈钢电极 - 活性炭为三维电极体系电化学法处理印染废水工艺条件,在 pH 值为 3,电解槽极板间距 6 cm,Al₂(SO₄)₃ 支持电解质投加量 0.15 mol/L,电流密度 28 mA/cm²,活性炭投加量 40 g,电解时间 10 min,处理后印染废水的 BOD₅/COD 比值可从原来的 0.126 提高到 1.71,可生化降解性显著提高。李然^[26]等采用筒形电极进行染料溶液和工厂印染废水的电化学法脱色试验,处理印染废水后脱色率达 97% 以上。伍文波^[27]等采用废铁屑和粉煤灰处理印染废水,铁屑、粉煤灰联合处理废水效果比单纯铁屑法好,色度去除率和 COD 去除率分别高出 3.8% 和 2.3%。

电化学法具有设备小、占地少、运行管理简单、COD 去除率高且脱色效果好的优点。

3 生物法

生物法利用微生物酶来氧化或还原有机物分子,通过一系列生命活动,将废水中有机物降解成简单无机物或转化为各种营养物及原生质。生物法运行成本低,处理效果稳定,在印染废水处理中应用广泛。常用印染废水生物处理方法有厌氧法、好氧法、厌氧好氧组合法。

3.1 好氧法

好氧法是在有氧条件下,利用好氧微生物(包括兼性微

生物)的作用来去除印染废水中的有机物。张雷^[28]采用前端絮凝脱色,后端好氧+厌氧工艺处理印染废水,COD和色度的去除效率可稳定在95%和90%以上,出水水质稳定达标排放。崔红涛^[29]认为好氧生化法是继物化法处理废水基础上比较成熟的染化污水处理方法。

活性污泥法、生物滤池、生物转盘、氧化沟、生物塘和膜生物反应器(MBR)等都属于废水好氧生物处理法^[30-31]。工程调试是好氧生化法的主要工程内容之一,在不同的地区、不同的环境下存在很大的差异。随着工程技术的不断发展,好氧生化污水处理技术必将越来越完善。

3.2 厌氧生物处理法

厌氧生物法同时适用于处理高浓度和中、低浓度有机废水,对染料中的偶氮基、蒽醌基和三苯甲烷基均可降解^[32]。由于厌氧生物法的出水水质一般达不到排放标准,因而通常将其与好氧生物法串联使用^[28-29]。

3.3 厌氧-好氧生物处理法

厌氧-好氧组合处理工艺^[28-29]中,难降解染料分子及其助剂在厌氧菌的作用下水解、酸化而分解成小分子有机物,再被好氧菌分解成无机小分子。安徽省蚌埠市染化公司染料废水、中石化南京化学工业有限公司染料中间体苯胺废水均采用水解酸化-厌氧-好氧组合工艺,厌氧段采用三相分离反应器UASB,好氧段采用SBR工艺。组合工艺按缺氧、厌氧、好氧过程进行,抗负荷与毒物冲击能力强,可以实现高浓度进水、高容积负荷和高有机物去除率,在处理高浓度印染废水方面效果明显。

4 结语

比较上述各种印染废水处理技术,物理和化学法总体上处理成本高,其中吸附法和膜分离技术适合作为深度处理技术,化学氧化法处理效率高、二次污染较少。比较有效的处理工艺是通过物化处理减少印染废水的生物毒性,提高可生化性,再采用运行成本较低的生化法进一步处理。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局科学技术标准司. 印染废水防治技术指南[Z]. 北京: 科学标准司, 2002.
- [2] 王绍温, 陈胜, 孙德智. 物化法处理印染废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 30(1): 8-12.
- [3] 李家珍. 染料染色工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 181.
- [4] 陈孟林, 宿程远, 王全喜, 等. 吸附-催化氧化再生法处理印染废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(9): 46-49.
- [5] 王代芝. 絮凝沉降/粉煤灰吸附法处理印染废水[J]. 印染助剂, 2009, 26(4): 32-34.
- [6] 王湖坤, 任静. 吸附-氧化联合法处理印染废水的研究[J]. 印染助剂, 2008, 25(2): 28-30.
- [7] 卢春梅, 李增文, 姜桂兰. 活性秸秆炭素吸附-化学氧化法在印染废水处理中的应用研究[J]. 工业水处理, 2005, 25(5): 56-58.
- [8] 吴伟, 许明, 白永刚, 等. 混凝法深度处理印染废水中试研究[J]. 化工环保, 2009, 29(5): 426-429.
- [9] 郭敏晓, 孙振杰, 胡小锐. 混凝法处理印染生产废水的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(12): 17-19.
- [10] 张良林, 徐晓军, 郭建民, 等. 均相 Fenton 氧化-混凝法强化处

- 理印染废水[J]. 化工环保, 2006, 26(1): 38-40.
- [11] 张彦, 张立秋, 肖桃生. 混凝-ABR-活性污泥法组合工艺处理印染废水[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2004, 3(5): 470-473.
- [12] 魏娜, 张雁秋, 季凯. 膜分离技术在印染废水回用中的研究和应用[J]. 净水技术, 2009, 28(5): 1-5.
- [13] 陈伟, 佟玲, 陈文清, 等. 膜分离技术在印染废水分质处理与分段回用中的应用[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(7): 62-66.
- [14] 钟憬, 尤晓栋. 膜分离技术处理印染废水的研究[J]. 染料与染色, 2003, 40(1): 49-50.
- [15] 刘梅红. 纳滤膜技术处理印染废水试验研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 42-44.
- [16] Yun Mi - Ae, Yeon Kyung - Min, Park Jong - Sang, et al. Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment[J]. Water Research, 2006, 40(1): 45-52.
- [17] 江芳, 韩永忠. 高梯度磁分离技术在废水处理中的应用[J]. 污染防治技术, 2002, 15(3): 17-19.
- [18] 曹向禹. 二氧化氯催化氧化处理印染废水[J]. 印染, 2010(18): 31-33.
- [19] 孙广垠, 宋吉娜, 张娟. TiO₂ 光催化氧化法深度处理印染废水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 25-27.
- [20] 卜龙利, 张爱涛, 廖建波, 等. 微波辅助催化氧化连续处理印染废水的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2010, 42(3): 415-419.
- [21] 刘越男, 金栋, 吕效平, 等. 超声波内环流气升式反应器处理印染废水[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1808-1812.
- [22] 储金宇, 光建新. 铁屑还原法降解高浓度印染废水[J]. 印染, 2007(4): 26-28.
- [23] 郭冀峰, 逯延军, 张照印. 还原水解-生物膜工艺处理印染废水中试研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(9): 124-126.
- [24] Vlyssides A G, Papaioannou D, Loizidou M, et al. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater[J]. Waste Management, 2000, 20(7): 569-574.
- [25] 高立新, 王燕, 张大全. 电化学法处理印染废水[J]. 印染, 2010(10): 12-15.
- [26] 李然, 唐淑娟, 刘桂英. 印染废水电化学脱色研究[J]. 印染, 2004(14): 27-29.
- [27] 伍文波, 林洁, 韩统昌. 利用废铁屑和粉煤灰的电化学原理处理印染废水的方法研究[J]. 中国环境监测, 2003, 19(1): 47-49.
- [28] 张雷. 好氧生化法处理印染废水工程调试[J]. 水处理技术, 2009, 35(12): 111-113.
- [29] 崔红涛. 好氧生化法处理印染废水经验探讨[J]. 环境工程, 2009(S1): 588-590.
- [30] 魏建斌, 付永胜, 朱杰, 等. 印染废水生物脱色研究现状及展望[J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 87-91.
- [31] 刘凤艳, 尚红超, 苏增, 等. 日光光催化-好氧生物降解染料废水的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(28): 13782-13784.
- [32] Huren An, Yi Qian, Xiasheng Gu, et al. Biological treatment of dye wastewater using an anaerobic-oxic system[J]. Chemosphere, 1996, 33(12): 2533-2542.

作者简介 于清跃,男,1970年生,江苏省海安人,副教授,从事环境治理与绿色化工工艺研究。

(收稿日期:2010-07-12)