

文章编号:1000-582X(2001)06-0139-04

·研究综述·

印染工业废水处理的研究现状

黄川, 刘元元, 罗宇, 娄霄鹏

(重庆大学环境科学系, 重庆 400044)

摘要: 印染工业废水组分复杂, 常含有多种染料, 色度深, 毒性强, 难降解, pH值波动大, 而且浓度高, 水量大。本文旨在介绍国内外印染废水处理方法发展现状, 详细介绍了物理法, 化学法, 物理化学法和生物法等方法, 列出各种处理方法的适用条件及处理效果, 并总结出各自的优缺点。

关键词: 印染废水; 水质特征; 处理技术; 处理方法

中图分类号: X 703.1

文献标识码: A

据最新资料统计, 我国每年污水排放量为 390 亿吨, 其中工业污水占 51%, 并以 1% 的速率逐年增长, 而纺织印染行业占总工业废水排放量的 35%^[1]。我国是纺织印染业第一大国, 因此印染废水已成为当前最主要的水体污染源之一。由于这类废水成分相当复杂, 往往含多种有机染料并且毒性强, 色度深, pH 值波动大, 难降解, 组分变化大, 且水量大, 浓度高。所以一直是工业废水处理的难点, 因而了解和开发有效的印染工业废水处理技术是环保行业关注的课题。本文在查阅相关文献资料的基础上主要介绍了几种行之有效的的方法和技术。

1 印染废水水质特征

印染废水水量大, 组分差异明显, 有机物含量极高。一般印染废水^[2] pH 值为 6~10, COD_{Cr} 为 400~1 000 mg/L, BOD₅ 为 100~400 mg/L, SS 为 100~200 mg/L, 色度为 100~400 倍。其中还含有残余的漂白剂, 硫代硫酸钠等。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。因此, 不同的水质可选择相应的处理方法和技术。

2 印染废水处理方法

2.1 物理法

印染废水中一般含有大量的颗粒悬浮物, 在预处理过程中常采用过滤法和沉淀法来除去水中的这部分污物。

磁分离法是近年来发展的一种水处理新技术^[3], 该法是将水体中微量粒磁化再分离的, 国外高梯度磁分离技术(HGMS)已从实验室走向应用, HGMS 一般采用过滤-反冲洗工作方式, 是分离 < 50 μ m 铁磁性物质的先进技术, 其过滤快(100~500 m/h), 占地少(为沉淀法的 1/10~1/20)。李胜利^[4]等采用高压脉冲放电产生的非平衡离子体对印染废水处理进行了研究, 在起始 pH 值 9.04 时, 对直接蓝 2B 处理 30 s, 水样的 COD 降低了 42.6%。

2.2 化学法

2.2.1 氧化法

氧化法主要有: 高温深度氧化法和光催化降解法等^[5]。

高温深度氧化法主要有湿式空气氧化法(WAO)、超临界水氧化法(SDWO)及焚烧法。1) 湿式空气氧化法^[6]是在 0~17 535 $^{\circ}$ C 之间, 压力保持 206~720 670 kPa 范围, 通入空气, 使溶解或悬浮于废水中的有机化合物和无机还原物质, 在液相中被氧化成二氧化碳和水的一种高浓度有机废水处理方法。2) 超临界水氧化法, 主要是利用超临界水(T = 550 $^{\circ}$ C, P = 22.1 MPa)作为介质来氧化分解有机物。MODELL 等^[2]对有机碳含量 27~33 g/L 的有机废水进行 SCWO 实验, T = 550 $^{\circ}$ C, 在 1 min 内有机氯和有机碳的破坏分别为 99.99% 和 99.97%。3) 欧美日等国家的一些专家认为 COD > 100 000 mg/L, 热值 > 4.1 818 \times 2 500 kJ/kg 的高浓度有机废水, 用焚烧法比其它方法更经济。

· 收稿日期: 2001-06-06

作者简介: 黄川(1965-), 女, 重庆人, 重庆教育学院教师、重庆大学博士研究生, 主要从事环境保护和生态环境方面的研究。

利用太阳能进行光化学催化有机染料技术也越来越受到人们的重视。谭湘潭^[7]采用新型载银 TiO_2 催化剂—TSA 催化剂,对印染和精练废水生化处理后的出水进行深度处理,光照 120 min 后,印染和精练废水的 COD_{Cr} 去除率分别为 75.3% 和颜悦色 3.4%。程沧沧^[8]等采用 $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ 体系,在太阳光下照射 0.5 h,浓度 25 mg/L,直接耐酸大红 4BS 染料分子降解率达 85%。Paul G. TRATNYEK 等^[9]用 FFA(糠醇)证明了光氧化染料过程中单线态氧的生成和作用。

2.2.2 电化学法

近年来在电氧化和电还原方面不断发明了许多新型高析氧过电位电极和高析氢过电位电极,Comninellis、Pulgarin 和 Tsubone Toshiichi 等^[9-14]采用的高析氧过电位电极有 Sb/SnO_2 、 Ti/RuO_2 、 Ti/Pt 等;Naumczyk 等人^[10]采用 Ti/RuO_2 电极进行了印染废水处理实验,在 $600 \text{ A}/\text{m}^2$ 下电解 60 min,印染废水的 COD 去除率为 80% ~ 90%,TOC 去除率为 85%。Taira Naohide^[15]采用 PbO_2 和 SnO_2 作阳极降解染料甲基橙(II)废水,在电流密度 $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ 下,电解 120 min 后废水可以全部脱色。

另外,汪群慧、韩洪军等^[16-17]采用铁屑、碳粒等复合极性粒子电极对印染与染料废水等进行处理也取得了明显的效果。

2.3 物理化学法

2.3.1 化学混凝法是含染料废水处理的常用方法^[23]。但该法对许多可溶性好的染料,以及对水体中其它可溶性 N、P 化合物去除率差。近年来染料工业和印染工业的发展使染料的生产 and 染色工艺更复杂,生产方法繁多,染料分子更为复杂,混凝法脱色难度增高,需要开发高效混凝剂。

2.3.2 吸附法

物理处理法中应用最多的是吸附法,这种方法是将活性炭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。活性炭具有很强的吸附脱色性能,常用作废水处理的预处理或深度处理。近年来贾金平^[19-20]等人利用活性炭纤维吸附含染料的工业污水研究也取得了一定的成果。日本佐贺大学井上胜利等科学家最近发现,柑橘榨汁剩下的柑橘渣有吸附铅等有害物质的作用,这使其有望被用作吸附剂来净化水质。不过,目前这种方法正处于开发研究阶段。王振余^[21]采用无机膜—碳膜对甲基紫、直接翠蓝 G 等染料,在浓度为 12.5、25、

0.50 mg/L,压差 0.3 MPa 下进行了反渗透研究。此法仍在进一步发展中。

2.4 生化法

生化法具有运行成本低的优点,在含染料废水处理中的应用前景较广泛。

2.4.1 好氧法

目前,国内对印染废水以好氧生物处理法占绝大多数。

好氧生物处理对 BOD 去除效果明显^[21],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 2000 ~ 3000 mg/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,好氧法运行费用较高,剩余污泥处理产量大。

2.4.2 厌氧法

厌氧法^[22]处理的主要构筑物是厌氧罐,染料中物质能通过厌氧分解,通常在中温条件下进行($37 \text{ }^\circ\text{C}$),水力停留时间 6 h,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 $\text{HRT} = 1.0 \sim 1.1 \text{ d}$,COD 去除率 74% ~ 82%,用 UASB 和管道厌氧反应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。

2.4.3 好氧—厌氧法

厌氧—好氧组合法是高浓度有机废水处理的首选方法,它不仅能高效去除废水中的 BOD 污染物,还可达到脱氮除磷的深度处理目的,同时亦是克服活性污泥膨胀的有利手段。

目前主要采用的两种工艺^[24]:厌氧—好氧生物转盘工艺和好氧—生物炭接触工艺。厌氧—好氧生物转盘处理工艺是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%。

3 各种方法的优缺点比较

通过各种处理方法的分析比较,可以看出不同的

方法,拥有不同的处理效果,但是也都有各自的不足之处。

表1 各种处理方法比较

处理方法		效果及优点	缺点
化	物理法	除去颗粒状悬浮物,去处部分色度	处理程度不高,简单易行
	氧化法	色度去除率极高,适于处理高浓度有机废水	耗能大,COD去除率小
学	电化学法	对含酸性染料的印染废水有较好的处理效果,脱色率为50%~70%	对颜色深、COD _{Cr} 高的废水处理效果较差,耗能大,成本高及存在析氧和析氢等副反应
物	混凝法	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	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
	吸附法	BOD去除率,COD去除率分别达93%、92%和63%,污水如先曝气,则会加快吸附速率	若废水BOD ₅ > 200 mg/L,采用这种方法则很不经济
生	好氧法	对BOD去除效果明显,一般可达80%左右	色度和COD去除率不高,运行费用高及剩余污泥需专门处理或处置
	厌氧法	能直接处理高浓度染料废水,色度和COD去除率分别稳定在80%和90%以上	条件较为苛刻,BOD去除率较低
	好氧-厌氧法	BOD和COD去除率均较高色度去除率较高,效果稳定	微生物对营养物质、PH、温度等条件有一定要求,工艺占地面积大,管理复杂

以上各种处理方法均有其自身的优缺点,因此在实际工程中应根据具体条件和要求,合理组合工艺。近几年来较成熟,处理效果相对较理想的几种处理工艺,多数是生化为主体的生化-物化组合法^[2]。厌氧-好氧-生物炭接触联合处理工艺,厌氧水解酸化-接触氧化-合建式氧化沟联合处理工艺和生化、物化深度处理相结合处理工艺处理效果均较好。在达到要求的排放标准前提下,工艺处理流程尽可能简化,进行最佳的优化组合,以节省投资,减少占地面积,降低处理成本,便于管理操作。

4 结论

印染废水水量大、色度高、水质变化剧烈、碱性和pH值变化大、有机污染物含量高,组份复杂,而且印染行业中,PVA浆料和新型助剂的使用,使难生化降解的有机物在废水中含量大量增加,BOD₅/COD_{Cr}值很低,一般在20%左右,可生化性差^[2]。故在今后一段时间内,1)使BOD₅/COD_{Cr}值提高到30%左右或更高些,以利于进行生化处理;2)研究和选用高效脱色菌、高效脱色混凝剂和有利于脱色的处理工艺;3)研究和筛选用来降解PVA浆料的微生物。这三个方面将是印染工业废水处理工艺研究的主要内容和发展方向。

近期,由武汉科技学院开发印染废水光化学脱色技术被推广到国内20多家企业应用,专家组以中科院

水生生物研究所沈蕴芬为首的专家组认为,此研究项目在光催化氧化反应的启动、加速和终止等方面取得了突破,使处理后的高温染色废水可直接回用,从而达到节能、节水、减少污染的实用效果,已跻身国际领先水平行列。

参考文献:

- [1] 给水技术博物馆[EB/OL]. www.watermuseum.org.cn, 2000-12-28.
- [2] 戴日成. 印染、废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, (10): 45-50.
- [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.
- [4] 李胜利, 李劲. 用高压脉冲放电等离子体处理印染废水的研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(1): 73-76.
- [5] RCDD B E, MATSUMOTO M R, JENSEN J N, et al. Physicochemical processes[J]. Water Environment Research, 1998, 70(4): 449-473.
- [6] 王宝贞. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [7] 谭湘萍. 载银 TiO₂ 半导体催化剂对印染废水的光降解研究[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(5): 5-7.
- [8] 程沧沅, 胡俊文. TiO₂ - Fe³⁺ 体系降解耐酸大红染料的研究[J]. 环境污染与防治, 1998, 20(4): 17-19.
- [9] TRATNYEK P G, ELOVITZ M S, COLVERSON P. Photoeffects of Textile Dye Wastewaters: Sensitization of Singlet Oxygen Formation

- [J]. Oxidation of Phenols and Toxicity to Bacterial. Environmental Toxicity and chemistry, 1994, 13:27-33.
- [10] SIMONSSON D. Electrochemistry for cleaner environment[J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26(3):181-190.
- [11] TOZHIEXHI T. Electrolytic apparatus and method for wastewater treatment[J]. Japan. CLASS: ICM: c02f001-461, ICS: c02f001-46, JP 96-151282, 1998 Jan.
- [12] LCHIKAWA S, KOMAGSI N. Wastewater treatment to decompose hardly decomposable organic substance by electrolysis[J]. Japan, CLASS: c02f001-461, ICS: c02f001-46, JP 09103787, 1997, Apr.
- [13] NICOLA M, BADEA T. Wastewater treatment using electrochemical oxidation of organic pollutants[J]. Sci Technol Environ Prot, 1996, 3(1):35-40.
- [14] NAUMCZYK J, SZPYRKOWICZ L, GRANDI F Z. Electrochemical treatment of textile wastewater[J]. Water Sci Technol, 1996, 33(7):17-24.
- [15] COMNINELLIS C, PULGRIN C. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes[J]. J Appl Electrochem, 1991, 23:108-112.
- [16] NAOHIDE T. Application of solid polymer electrolyte for treatment of water colored by dyestuffs[J]. Mizu Kankyo Gakkaidai, 1998, 21(1):47-50.
- [17] 韩洪军. 铁屑-碳粒法处理工业废水[J]. 环境保护, 1991, (1):17-18.
- [18] 汪群慧. 复极性粒子群电极用于印染废水的处理[J]. 南京化工学院学报, 1990, 12(3):69-71.
- [19] 贾金平, 杨骥, 廖军. 活性炭纤维电极法处理印染废水的探讨[J]. 上海环境科学, 1997, 16(4):19-22.
- [20] 贾金平. 活性炭纤维电极法处理草浆造纸黑液的应用研究[J]. 上海环境科学, 2000, 3:120-123.
- [21] 王振余. 碳膜处理染料水溶液的研究[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(5):7-10.
- [22] 安虎仁, 钱易. 染料在好氧条件下的生物降解性能[J]. 环境科学, 1995, 15(6):16-18.
- [23] 朱怀兰. 生物难降解有机污染物微生物处理技术的进展[J]. 上海环境科学, 1997, 16(3):10-12.
- [24] 汪大羽. 工业废水中专项污染物处理手册[J]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [25] 张自杰, 顾夏声. 排水工程(第三版)下册[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996.
- [26] 陈鸿林, 长寿, 苏静. 混凝-二氧化氯组合法处理印染废水[J]. 工业水处理, 1999, 2(2):10-12.
- [27] 朱月海. 印染废水处理工艺及浅析[J]. 给水排水, 1999, 25(11):30-34.

Research Status of Dyeing Wastewater Treatment

HUANG Chuan, LIU Yuan-yuan, LUO Yu, LOU Xiao-peng

(Department of Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Wastewater of dyeing industry has complicated constituents, and usually contains many kinds of dyes. It has deep tinct and strong toxicity, and it is difficult to decompose it. Its pH value fluctuates widely, and it has high concentration and large water quantity. The development status of the dyeing wastewater treatment inside and outside China is introduced, and the physics method, chemical method, physical chemistry method and biological method are stated in detail. The applicable conditions and treating effect of the four methods are listed and the advantages and disadvantages are concluded.

Key word: dyeing wastewater, water character; treatment technology; treatment method.

(责任编辑 张小强)