



印染废水深度处理技术及回用的现状和发展

毛艳梅, 奚旦立, 杨晓波

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051)

摘 要: 根据印染废水深度处理及回用现状, 介绍了若干深度处理方案, 并对其优缺点进行了评述; 从环境效益和经济效益双赢的目标出发, 提出重视推广综合治理、不断优化的回用方案; 继续开发膜集成技术是印染废水回用的研究发展方向。

关键词: 染整; 废水处理; 废液回收; 应用

中图分类号: TS199

文献标识码: A

文章编号: 1000-4017(2005)08-0046-03

Present situation and prospects of the advanced treatment and reuse of dyeing wastewater

MAO Yan-mei, XI Dan-li, YANG Xiao-bo

(School of Environ. Sci. and Eng., Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: According to the present situation of advanced treatment and reuse of dyeing wastewater, several methods are introduced, whose advantages and disadvantages are also analyzed. In order to achieve the economic and environmental benefits, it is expounded that attaching importance to expanding comprehensive treatment, optimizing treatment and recycling scheme and continuing developing integrated membrane technique will be the direction of widely reuse of dyeing wastewater.

Key words: dyeing and finishing; wastewater treatment; waste liquor recovery; apply

0 前言

印染废水一直以排放量大、处理难度高而成为废水治理工艺研究的重点和难点^[1-2]。特别是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的有机物大量进入印染废水, 给废水处理增加了难度, 使原有的生物处理系统 COD 去除率由 70% 下降到 50% 左右, 甚至更低^[2]。由于水资源的日渐短缺和污染严重, 印染行业的废水处理已引起高度重视。

我国印染废水处理普遍采用物化处理 + 生化处理工艺, 但处理效果不够稳定, 一般很难达到一级排放标准^[3,4]。为了能够使废水达标排放, 人们对不同工艺单元的组合、新工艺的开发和参数优化方面进行了广泛的研究, 取得了不少进展, 为实现印染废水深度处理和回用奠定了基础。

1 印染废水回用处理技术的现状

由于印染废水较难处理, 印染废水深度处理回用一直没有引起人们足够的重视。加入 WTO 后, 我国纺织印染行业进一步发展, 纺织印染行业用水的需求量不断增大, 而供给量却相对减少。排放标准的日趋严格和水费的不断上涨, 人们逐渐将目光投向印染废水深度处理和回用上。由于印染工艺本身的复杂性和工艺用水水质要求的差异, 目前国家对印染废水回用水质的标准还未统一^[5]。近年来, 人们从技术和经济可行性角度对印染废水深度处理工艺进行了大量探索、分析和实践, 取得了可喜的环境和经济效益。目前出现的印染废水深度处理

组合方案主要有以下几种:

(1) 印染废水 → 生化出水 → 混凝 → 气浮 → 砂滤 → 活性炭吸附 → 回用

该方案完全是物化技术的组合。何文杰等^[6]用此方案深度处理某毛纺厂经生物接触氧化法处理后的出水(见表1)。经接触氧化池的出水已经能够达标排放, 但废水中残留的染料通常以胶体状态存在。该方案能够较有针对性地去去除胶体物质, 使出水达到回用要求。Giovanni^[7]的研究也得出了相似的结论。

表1 毛纺废水处理水质变化

测定项目	生物接触氧化出水	气浮	活性炭吸附	总去除率/%	回用要求
COD /mg · L ⁻¹	88	44	16.5	81.3	-
BOD /mg · L ⁻¹	14.7	10.8	9.3	34	-
色度	71	3	1	98.6	5~10
硬度(德国度)	-	2	1.1	-	<4
pH 值	6.5	6.5	6.5	-	6.5~8

分别用气浮和吸附后的两种出水作为回用水进行染布试验。结果表明, 用回用水染布已达到一级品出厂标准。经回用后, 该毛纺厂每年节约新鲜水 36 万 m³, 节约资金 2 400 万元。该方案操作流程简便, 适用于目前废水已经达标排放的企业。

(2) 废水处理站出水 → 生物陶粒 → 臭氧脱色 → 双层滤料过滤 → 阳离子交换树脂软化 → 出水

该方案是较为典型的各种处理方法的组合, 充分发挥了各组合单元的优势。李武全等^[8]用此方案对北京第二毛纺织厂的印染废水(加入部分生活污水混合)的二沉池出水进行深度处理(见表2), 并研究了各单元不同的组合顺序对水质处理效果的影响。

收稿日期 2005-02-02

作者简介: 毛艳梅(1981-), 女, 四川成都人, 汉族, 东华大学环境科学与工程学院硕士研究生, 研究方向是水处理技术。

表 2 废水深度处理效果

测定项目	原废水	陶粒柱	臭氧柱	过滤柱	树脂柱	总去除率/%
COD /mg · L ⁻¹	67.42	28.06	24.17	18.89	18.69	72.3
浊度 /NTU	12.1	2.7	1.1	0.8	0.5	95.9
色度 /倍	20~25	10~15	无色	无色	无色	-
硬度 (德国度)	5.71~6.83	5.71~6.83	5.71~6.83	5.71~6.83	<1.12	-

试验发现,臭氧出水中的剩余臭氧可能会破坏交换树脂结构,使其失去交换能力。因此,在工程中需要增加清水池,待臭氧分解完毕后再进入交换树脂。回用试验表明,该处理工艺的出水可以回用于洗毛和染色。该方案提示我们,在进行不同处理方法组合时,不仅要看到其优势的方面,也要注意其相互制约、乃至有所破坏的方面,避免不利因素的影响。

(3) 印染废水 → 混凝沉淀 → 内循环厌氧 → HCR/生物活性炭 → 接触氧化 → 纤维球过滤

贾洪斌等^[9]采用了比较新颖的生物复合处理工艺,即将 HCR 法与生物活性炭法相结合,提高了反应器中氧的利用率,增强抗冲击负荷能力,有效解决了传统好氧生物处理的不足。该工艺占地面积较小,且纤维球具有过滤速度快、效果好的优点,使废水能稳定达到回用要求(见表 3)。

表 3 生物复合处理后水质指标

测定项目	原废水	混凝沉淀	厌氧酸化	HCR	纤维球过滤	总去除率/%
COD /mg · L ⁻¹	1 764	1 108.8	720.7	116.8	100.5	94.3
色度/倍	500	200	100	15	10	-

回用水经生产性试验发现,采用回用水水洗后的布样色光、深度与自来水洗后的一致,说明采用回用水皂洗是可行的。该工艺对于目前采用传统好氧工艺处理效果不理想的印染企业,在工艺改进方面是一个很好的参考。

(4) 二级处理厂出水 → 电化学处理 → 化学絮凝 → 离子交换 → 回用

Tak-Hyun^[10]用电化学法,结合化学絮凝和离子交换法对印染废水进行深度处理研究。试验表明,在电解池中添加少量的 H₂O₂(约 200 mg/L)可使电化学处理效率提高一倍。该方案的优点是出水水质好,可以回用到印染所有工序中(见表 4)。

表 4 废水深度处理后的水质变化

测定项目	二级处理出水	电化学法	化学絮凝	离子交换	回用标准
COD/mg · L ⁻¹	111	31.2	30.2	5	10
浊度/NTU	9.3	-	0.9	0.6	1
电导率/μmho · cm ⁻¹	4 850	5 200	6 020	10	100
脱色率/%	-	-	97.3	100	-
硬度/mg · L ⁻¹	-	-	61.7	4.2	10
含碱量/mg · L ⁻¹	360	-	176	4	50
Fe/mg · L ⁻¹ (铁浓度)	0.28	-	0.25	0.05	0.1
TDS/mg · L ⁻¹	3610	-	4390	10	50
SS/mg · L ⁻¹	26.4	-	0	0	0

其不足之处在于该工艺对 pH 值较敏感。试验发现, pH 值为 3 时电化学效果最好,因此在进行电化学处理前要调节 pH 万方数据

值。另外,该方案对离子交换树脂的依赖性较大(为了降低铁离子浓度和电导率)因此,离子再生频率升高不可避免。

(5) 印染废水 → 调 pH 值(加酸) → 铁碳过滤 → 中和(加碱) → SBR(间歇式活性污泥法) → 回用

铁碳过滤系统采用废铁屑(主要组分是铁和碳)经预处理和活化后作为填料。其工作原理^[11,12]是电化学反应的氧化还原、铁屑对絮体的电附集和对反应的催化作用、电池反应产物的混凝、新生絮体的吸附和床层的过滤等作用的综合效应。林金画^[13]采用该方案对印染废水进行处理,出水达到一级排放标准(GB 4287—1992)(见表 5)。出水回用于漂洗生产工序,8 年来系统未出现过堵塞现象。该工艺优点是以废治废,运行稳定,不足之处是 pH 值必须来回调节。

表 5 废水水质变化

测定项目	COD /mg · L ⁻¹	BOD /mg · L ⁻¹	色度 /倍	pH 值	SS /mg · L ⁻¹	S ²⁻ /mg · L ⁻¹
原水	1 730~4 230	855~1 540	1 000~1 125	5.94~7.72	129~169	1.941~5.687
出水	46.9~51.3	18.9~22.6	10~20	7.36~7.69	18~20	0.10

(6) 二沉池出水 → 一级砂滤 → ClO₂ 氧化 → 二级过滤 → 活性炭 → 回用

虞承伟^[14]对印染厂经二级处理后的出水采用 ClO₂ 氧化处理,并对废水色度、COD 的去除效果进行了研究(见表 7)。

表 7 印染废水处理效果

测定项目	印染废水	ClO ₂ 氧化	去除率 /%	活性炭吸附	总去除率 /%
COD _G /mg · L ⁻¹	50.9~117.1	7.8~39.7	49.4~84.7	12~78	69~93.3
色度/倍	16~64	4~8	50~87.5	3.91~24.2	75~93.8
余氯/mg · L ⁻¹	-	2.0~16.0	-	<0.05	>99.5
pH 值	8.0~8.5	6.5~7.8	-	6.5~7.8	-

试验结果表明,浓度为 40 mg/L 的 ClO₂ 对紫色等 13 种颜色的印染排放废水进行 30 min 的氧化反应,出水基本满足了印染废水的回用要求,再用活性炭对 ClO₂ 氧化出水进行后处理去除余氯,可进一步提高回用水质,扩大回用水的应用范围。该工艺操作简便,特别在色度去除上效果较好,值得进一步研究和推广。

2 印染废水回用的发展方向

2.1 重视推广综合治理

企业在选择印染废水的深度处理工艺时,应本着清洁生产理念,结合自身情况,从源头预防开始,尽量以废治废、综合治理,进一步削减和降低污染物的排放。是伟元^[15]对印染废水进行综合治理,包括改进生产工艺设计、设备的选型、染化药剂的筛选、残浆残液的集中处理、冷凝水基本回用,用锅炉水膜除尘作预处理,部分水经三级处理直接回用等等。马志毅^[16]和胡颖华^[17]都用印染废水与烟道气及粉煤灰接触,既满足了除尘的目的,又节约了新鲜水用量,同时提高了印染废水的处理效果。胡颖华^[18]还将处理后的废水回用于染色和印花,与自来水相比,色牢度基本无差别。

2.2 不断优化废水回用方案

废水回用方案的优化包括水质优化和水量优化。水质优化,即以不同工艺单元的有效组合或不同处理技术的集成,扬

长避短,使水质达到回用的要求。由于回用水质要求差异较大,废水回用方式有两种:一是回用水全部按照最严格的水质要求处理;二是先按照水量要求最大的水质要求处理,个别有更高要求的小水量水再进行适当的补充处理^[18]。水量优化,即企业应根据自身情况选择一种较为经济的回用方式。实践证明,上述多种组合方案处理后的回用水用于水质要求相对较低、且用水量较大的杂用水,或者部分冷却水及印染前工序用水(如退浆、煮练、氧漂、丝光等)都是完全可行的。若要用于水质要求较高的后工序(如打底、皂洗等),既要保证更加严格的深度处理,又要考虑将新鲜水与回用水定量配比混合使用。

2.3 继续开发膜集成技术

随着技术的进步,膜分离技术的不断开发是未来废水深度处理的重要方向^[19]。越来越多的研究表明,将不同的膜分离技术(如微滤、超滤、纳滤等)相结合,或膜分离技术与其它技术(如催化氧化技术、电化学法等)相结合,是印染废水深度处理的一个研究方向。目前正在优化和应用的集成技术有 MF/UF/RO 集成系统、膜生物反应器(MBR)+RO、抗污染反渗透复合膜等,另外还有离子交换、紫外线消毒等^[20-22]。杜启云等^[23]用膜集成技术处理鄂尔多斯羊绒集团公司的废水。该系统采用水膜除尘技术,应用于废水脱脂、脱色,超滤除菌除油、反渗透脱盐等过程,使热电厂烟道气达标排放,工业废水得到深度处理,变成软水供热电厂和生产车间回用。该系统日处理生产废水 1 500 m³,水回收率 70%。A. Rozzi^[24]用混凝-陶瓷膜-纳滤膜技术对印染废水的二次出水进行处理。试验发现,用聚合铝作为混凝剂,可防止废水中的悬浮固体和胶体颗粒对陶瓷膜的污染,使陶瓷膜的化学清洗周期延长为一周一次;陶瓷膜保护纳滤膜,使之不添加任何化学物也可以连续运行。研究结果表明,水质完全符合回用标准。美国棉花公司用 Fenton 试剂-UF/NF 技术处理活性染料印染废水,可分别得到浓缩液和淡水^[25]。试验表明,淡水用于漂白、染色、淋洗等,对织物的色泽和质量无任何不利影响,用浓缩液染色还需进一步研究。

3 结论

若要切实达到经济效益和环境效益双赢的目的,企业必须对生产和印染废水的污染预防和治理同等重视,并在保证产品质量不受影响的前提下,努力做到废水深度处理回用以及废物的回收再利用。这样既节约水资源和原料,又能有效地减轻印染废水对环境的污染。因此得出以下结论:

(1)随着环境保护力度的加大,印染企业应该越来越重视清洁生产。低污染和环保原料的使用以及生产工艺的改进,可以减少废水及有毒有害污染物的产生,从而降低印染废水处理与深度处理的难度,有利于印染废水的回用。

(2)目前印染废水的回用主要是以达标排放为前提,因此在继续开发和研究新的低成本深度处理技术的同时,一方面研究不同深度处理技术的集成,一方面将传统工艺与新技术相结合进行工艺改进和优化,使工艺和技术更加成熟,这样既可提高处理效果,又可降低处理成本,是今后印染废水回用技术的研究发展方向。□□

参考文献:

- [1] 张济邦. 印染废水治理和绿色加工[J]. 印染, 1999(7): 44~48.
- [2] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 33.
- [3] 国家环保总局科技标准司. 印染废水污染防治技术指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 化学工业出版社. 水处理工程典型设计实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [5] 雷乐成, 杨岳平, 汪大翠, 等. 污水回用新技术及工程设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] 何文杰, 韩宏大. 洗染废水处理回用研究[J]. 中国给水排水, 1994, 10(3): 45~47.
- [7] Giovanni Bergna, Roberto Bianchi and Francesca Malpei. GAC adsorption of ozonated secondary textile effluents for industrial water reuse[J]. Wat. Sci. Tech. 1999, 40(4~5): 435~442.
- [8] 李武全, 王占生. 北京第二纺织厂染色废水回用处理工艺的试验研究[J]. 净水技术, 1993, 46(4): 20~25.
- [9] 贾洪斌, 王力民, 毛江东, 等. 印染废水深度治理及回用技术[J]. 印染, 2003(4): 23~25.
- [10] Kim Tak-Hyun, et al. Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process-chemical coagulation-electrochemical oxidation)[J]. Wat. Res. 2002, 36: 3979~3988.
- [11] 曹曼. 铁屑固定床及其在废水中处理的运用[J]. 上海环境科学, 1994(2): 43~44.
- [12] 祁梦兰. 铁屑微电解法处理经编厂染色废水[J]. 环境保护, 1993(7): 14~16.
- [13] 林金画. 印染废水治理技术[J]. 环境工程, 2001, 19(3): 22~23.
- [14] 虞承伟. 印染废水回用研究[J]. 华北地质矿产杂志, 1996, 11(2): 263~266.
- [15] 是伟元. 印染废水综合治理的实践[J]. 染整技术, 1999, 21(3): 31~34.
- [16] 马志毅, 董建国, 李晋生. 印染废水回用与处理一例[J]. 给水排水, 1995(11): 24.
- [17] 胡颖华, 施介宽, 汪永辉, 等. 印染行业水气联合治理研究[J]. 纺织导报, 2001(6): 53~56.
- [18] 周彤. 污水回用决策与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [19] [英]P. 希利斯著, 刘广立, 等译. 膜技术在水和废水处理中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [20] 张玉忠, 郑领英. 液体分离膜技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [21] 翟建文. 集成膜过程污水深度处理工艺[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 256~260.
- [22] 张林生. 水的深度处理与回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [23] 杜启云, 李然, 戴海平, 等. 膜集成技术处理鄂尔多斯羊绒集团生产废水中试研究[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(6): 34~37.
- [24] A. Rozzi, M. Antonelli and M. Arcari. Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse.[J]. Wat. Sci. Tech. 1999, 40(4~5): 409~416.
- [25] 印染污水中水和盐的再利用[J]. 印染, 1997, 23(10): 45.