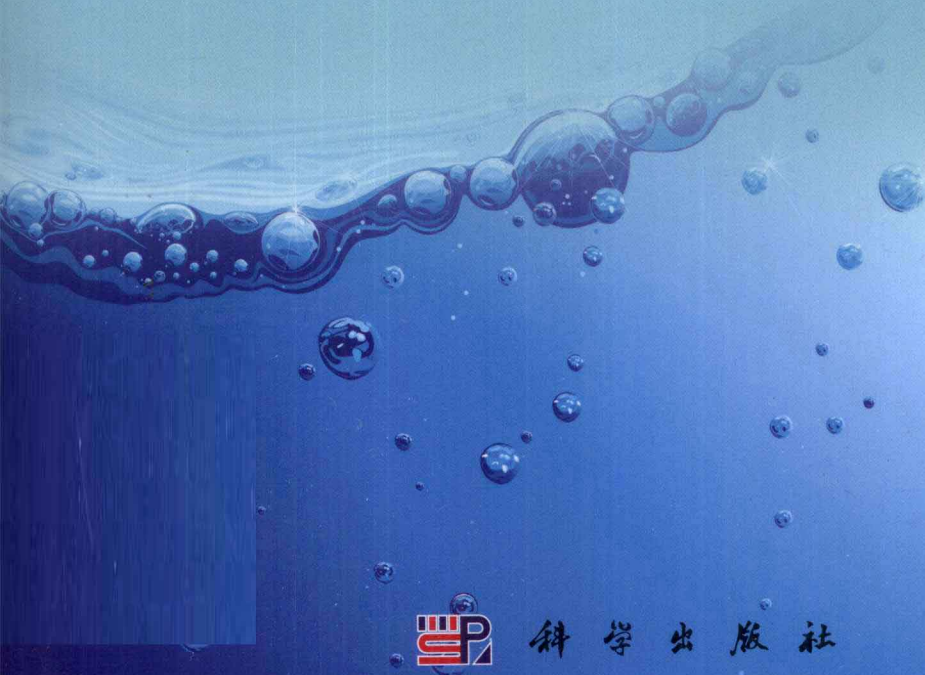


印染废水的多格室水解-膜生物法处理技术

王世和 吴慧芳 晏再生 著



科学出版社

印染废水的多格室水解- 膜生物法处理技术

王世和 吴慧芳 晏再生 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是迄今为止国内为数不多的以创新性实用新技术成果为主线,较全面系统地介绍印染废水的多格室水解-膜生物法处理技术的专著。全书注重体系的完整性和系统性,兼顾理论与实际,紧密结合国内外最新研究进展与观点,其中的大部分内容为作者研究的最新成果。

全书共6章,内容包括:绪论,印染废水的预处理技术研究,多格室水解-膜生物流化床工艺基础特性研究,多格室水解-膜生物法处理印染废水的小试研究,多格室水解-膜生物流化床处理印染废水的生产性研究,推荐工艺及技术经济分析。

本书可供相关科研院所、工程设计单位的研究人员阅读,也可作为高等院校给排水工程、环境工程、市政工程及相关专业的本科生、研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

印染废水的多格室水解-膜生物法处理技术/王世和,吴慧芳,晏再生著. —北京:科学出版社,2011

ISBN 978-7-03-033002-4

I. 印… II. ①王…②吴…③晏… III. 废水处理-资环-研究 IV. X791.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 257456 号

责任编辑:余 丁 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 12 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 12 月第一次印刷 印张: 13 1/4

字数: 255 000

定价: 55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

纺织印染业作为我国传统的支柱产业之一,在满足人民衣着需求、外贸创汇及促进国民经济发展等方面发挥着巨大的作用。与此同时,纺织印染废水对环境的严重污染也日益成为政府及科技工作者的心头之患。

印染废水具有有机物浓度高、色度高、盐分高、水量水质波动大等特点,属典型难降解工业废水之一。尽管多年来国内外科技工作者不懈努力,不断进行探索和开发,为此付出了巨大的艰辛和努力,但由于印染废水的复杂性及排放标准的日益严格,迄今为止,尚未从根本上解决问题。基于此,作者及其团队历经十余年,专注于印染废水处理工艺及技术的研究和开发,先后在国内外核心期刊发表多篇 SCI、EI 论文,获授权国家发明专利和实用新型专利,所开发的技术也在相关工程中得到应用,取得了令人满意的效果。

为了将所开发的技术和成果奉献给社会,真正发挥科技创新对生产力发展和社会进步的引领作用,作者将研究成果整理成书,以飨广大读者。

作为一本以印染废水处理为专题的著作,本着科学性、工程性和可参考性原则,全书注重体系的完整性和系统性,并力求兼顾理论与实用性,紧密结合国内外最新研究进展与观点。全书共 6 章,第 1 章绪论;第 2 章印染废水的预处理技术研究;第 3 章多格室水解-膜生物流化床工艺基础特性研究;第 4 章多格室水解-膜生物法处理印染废水的小试研究;第 5 章多格室水解-膜生物流化床处理印染废水的生产性研究;第 6 章推荐工艺及技术经济分析。

本书撰写过程中,先后得到多位印染业专家及水处理界同行的帮助和指导;多位研究生对本书全力支持,数年如一日地进行接力式的试验研究、资料分析和绘图等,促成了本书的较快成稿;本书的出版还得到了江苏省优势学科建设工程基金及东南大学科技出版基金的支持,在此一并致以诚挚的谢意。

尽管对全书进行了多番认真审查和修改,但限于编者理解和认识等方面的不足,书中疏漏和不当之处在所难免,恳请读者批评指正!

作 者

2011 年 8 月于南京

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 技术开发背景	1
1.1.1 我国纺织印染业发展及废水排放现状	1
1.1.2 印染废水的水质特征	2
1.1.3 国家及江苏省对印染废水排放控制的政策要求	5
1.2 印染废水处理技术发展现状	6
1.2.1 物化法	6
1.2.2 生物法	7
1.3 印染废水常用处理技术	9
1.3.1 一般处理技术概述	9
1.3.2 多格室水解在废水处理中的应用	11
1.3.3 膜技术在印染废水处理中的应用	12
1.4 技术开发的目的、意义及主要内容	15
1.4.1 技术开发的目的与意义	15
1.4.2 技术开发主要内容、重点	16
1.4.3 研究开发的技术路线	16
参考文献	18
第 2 章 印染废水的预处理技术研究	22
2.1 Fenton 试剂预处理	22
2.1.1 作用机理	22
2.1.2 初始 pH 的影响	23
2.1.3 水温的影响	26
2.1.4 H_2O_2 投加量的影响	29
2.1.5 Fe^{2+} 投加量的影响	31
2.1.6 氧化时间的影响	36
2.2 混凝预处理	37
2.2.1 材料与方法	37
2.2.2 结果与讨论	38
2.3 本章小结	49

参考文献	50
第3章 多格室水解-膜生物流化床工艺基础特性研究	51
3.1 多格室水解反应器的基础特性	51
3.1.1 水力学特性	52
3.1.2 有机物的降解动力学模型	60
3.1.3 处理印染废水的流态模型	63
3.1.4 缺氧活性污泥特性研究	70
3.2 膜生物流化床工艺基础特性	83
3.2.1 中空纤维膜组件系统的水力学特性	83
3.2.2 中空纤维膜组件系统通水试验	85
3.2.3 膜生物流化床的载体特性	93
3.3 本章小结	102
参考文献	103
第4章 多格室水解-膜生物法处理印染废水的小试研究	107
4.1 试验概况	107
4.2 多格室水解反应器预处理印染废水的特性	108
4.2.1 概述	108
4.2.2 反应器的启动	110
4.2.3 进水 pH 对前道水处理性能的影响	112
4.2.4 水温对印染废水处理性能的影响	114
4.2.5 水力停留时间对印染废水处理性能的影响	119
4.2.6 进水有机负荷对处理性能的影响	123
4.2.7 处理水可生化性的提高	124
4.2.8 与 Fenton 试剂预处理的比较	125
4.3 多格室水解-膜生物法组合工艺处理印染废水的特性	126
4.3.1 有机物去除特性	126
4.3.2 脱氮特性	129
4.3.3 除磷特性	132
4.4 组合工艺对偶氮染料生物降解特性的研究	134
4.4.1 材料与方法	134
4.4.2 结果与讨论	136
4.5 本章小结	139
参考文献	140
第5章 多格室水解-膜生物流化床处理印染废水的生产性研究	142
5.1 试验装置与方法	142

5.1.1	试验装置与流程	142
5.1.2	试验水质	143
5.1.3	测定项目及分析方法	144
5.1.4	试验仪器与规格	144
5.1.5	试验方法及运行条件	145
5.2	结果与讨论	146
5.2.1	反应器启动阶段	146
5.2.2	负荷提高阶段	147
5.2.3	稳定运行阶段	159
5.3	组合工艺对印染废水中有机物降解的波谱分析	161
5.3.1	试验材料与方法	163
5.3.2	结果与讨论	164
5.4	不同强化措施对组合工艺出水水质的改善	173
5.4.1	膜出水投加混凝剂	174
5.4.2	MBFB 内投加混凝剂	175
5.4.3	MCHR 内投加粉末活性炭	183
5.4.4	MBFB 上清液部分回流到 MCHR 首端	184
5.5	以污水处理厂混凝沉淀出水为组合工艺进水的试验概况	185
5.5.1	材料与方法	185
5.5.2	结果与讨论	186
5.6	本章小结	187
	参考文献	188
第 6 章	推荐工艺及技术经济分析	193
6.1	推荐工艺流程	193
6.2	设计水量与水质	193
6.3	各段处理效果及技术可行性分析	194
6.4	主要构筑物设计概述	194
6.4.1	格栅	194
6.4.2	调节池	194
6.4.3	混凝沉淀池	195
6.4.4	MCHR	195
6.4.5	MBFB	195
6.4.6	污泥池	195
6.5	工程投资与运行费用分析	195
6.5.1	投资费用估算	195

6.5.2	装机功率与运行功耗	197
6.5.3	运行费用分析	197
6.6	经济效益及投资回收期分析	199
6.6.1	排污超标费	199
6.6.2	节约水费	199
6.6.3	H/O(MBFB)技术处理所需总费用	200
6.6.4	项目可创造经济效益	200
6.6.5	投资回收期	200
6.7	污染物减排量估算	200
6.8	本章小结	201
附录		202

第 1 章 绪 论

1.1 技术开发背景

1.1.1 我国纺织印染业发展及废水排放现状

纺织工业是我国传统的支柱产业之一。长期以来,在满足人民衣着需求和外贸创汇等方面作出了巨大贡献。纺织工业包括纺织、印染、化纤、服装和纺织专用设备制造 5 个部分。印染行业在纺织工业的发展中有着重要地位,印染后整理水平在一定程度上反映了一个国家纺织加工的水平。随着国民经济的快速发展,我国印染业也进入了一个高速发展期,设备和技术水平明显提升,生产工艺和设备不断更新换代,民营印染企业迅速发展。然而,水资源问题依然是纺织印染业发展面临的重大难题,在纺织行业中,80%的用水量来自于印染^[1],而印染废水又是污染严重、处理难度大的废水。2006 年 9 月 7 日,中华人民共和国环境保护部和中华人民共和国国家统计局首次发布了《中国绿色国民经济核算研究报告 2004》^[2],核算结果表明,在 39 个行业中,纺织业的废水排放量位居第五,虚拟治理成本位居第四(虚拟治理成本是指为达到污染前状态需投入的成本),水污染总治理成本位居第四。报告指出,纺织业实际投入的治理成本还远远不足。通常,印染废水排放量占全厂用水量的 60%~80%。废水量随企业类型、生产工艺、机械设备、加工产品的不同差异甚大。据相关资料估算,每加工 1 匹面料,用水量为 1~1.2m³。且印染废水的回用率很低,仅为 7%左右,是所有行业中最底的。

为加快印染行业结构调整,规范印染项目准入,推进印染行业节能减排和淘汰落后工艺,促进印染行业可持续发展,根据国家有关法律、法规和产业政策,中华人民共和国工业和信息化部会同有关部门对《印染行业准入条件》(中华人民共和国发展和改革委员会 2008 年第 14 号公告公布)进行了修订,于 2010 年 4 月将修订后的《印染行业准入条件(2010 年修订版)》予以公告。各部门、各相关企业在印染项目投资备案、施工建设、环评审批、土地供应、信贷投放、质量、安全监管、生产运营等工作中要以该准入条件为依据。

印染业在江苏省的经济发展中占据着重要地位,也是江苏省污染物的主要来源之一,如何解决结构性污染问题,保障经济与环境协调发展,是生态省建设中迫切需要解决的一个重要问题。目前,江苏省规模以上的印染企业有近千家,其工

业总产值约占全省的 11%，是江苏的支柱产业之一。但其年排放废水量 3.38 亿 t 左右，化学需氧量(COD_{Cr})5.5 万 t 左右，约占全省规模以上工业企业污染物排放量的 13.7%，也是江苏的一个污染“大户”。

太湖地区包括无锡、常州、苏州市辖区，南京市溧水县、高淳县，镇江市丹阳市、句容市。印染业是江苏省太湖流域的支柱产业，为江苏省太湖流域经济发展作出了巨大贡献，同时也造成了严重的环境问题。已有资料表明，江苏省太湖流域纺织印染业排放的废水总量已达 2.1×10^8 t，占该流域废水排放总量的 17% 左右^[3]。目前，太湖的外部污染源主要有工业污染源、农业污染源和城市生活污染源三大类。工业污染源主要集中在纺织印染业、化工原料及化学制品业等领域。其中，纺织印染业的 COD_{Cr} 排放量最大，占重点工业企业 COD_{Cr} 排放量的 61% 左右，总磷(TP)排放量占重点工业企业总磷排放量的 41% 左右。

1.1.2 印染废水的水质特征

1.1.2.1 印染废水中污染物的产生与排放

在纺织行业中，印染工艺废水排放是形成水污染的重要环节。纺织印染加工的一般工艺流程如图 1-1 所示。烧毛、退浆、煮练、漂白及丝光为印染的前处理工序，其排放的混合废水称为印染前道水。其后，染色工序排放染色废水，印花工序排放印花废水和皂洗废水，整理工序排放整理废水。

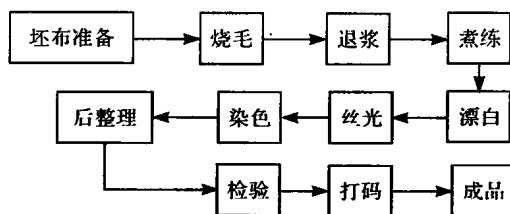


图 1-1 纺织印染加工的工艺流程

印染的各工序以及废水排放情况如下。

(1) 烧毛: 织物烧毛是将坯布迅速地通过火焰或擦过赤热的金属表面，达到烧去绒毛、又不使织物受到损伤的目的。织物烧毛是物理的干态加工过程，无废水产生。

(2) 退浆: 用化学药剂去除织造过程中残留于经纱上的浆料和织物纤维中的部分天然杂质，排放退浆废水；棉混纺织物上浆目前多用聚乙烯醇(PVA)及部分淀粉，因此，棉混织物退浆废水中含有大量的 PVA 浆料。一般，PVA 的 COD_{Cr} 值高达 10000mg/L，而生化需氧量(BOD₅)仅为 20~30mg/L，是一种难生物降解的物质。

(3) 丝光: 在一定张力下，采用纯碱液处理纤维，增加光泽，增加织物对染料

的吸附能力。丝光液一般为定量补充,连续使用。丝光废水的特点是碱度高,BOD和COD均较低。

(4) 漂白:去除织物上的色素,增加织物的白度以及去除残留的蜡质及含氮物质等。对印花布和漂布产品的漂白一般是用次氯酸钠及过氧化氢二道漂白工序以保证产品质量。漂白工序排放的废水,污染物含量及色度较低。

(5) 印花:将染料与相关助剂和黏合剂调制成色浆,通过印花设备印到织物上,再通过气蒸固色,最后进行水冲洗,排放印花废水。

(6) 染色:使染料与纤维发生化学或物理化学结合,或用化学方法直接在纤维上合成颜料,并使纺织品具有颜色。根据织物的种类和染色要求,选用不同的染料与助剂配制成染液在水中対织物进行染色,排放染色废水。

(7) 后整理:为使产品更具有挺括、光滑感或其他特性而进行的加工。整理过程基本不用水或用水量很少,基本无废水产生。

因此,印染废水通常包括前处理废水和染色、印花废水。印染废水为有机废水,废水主要成分为人工合成的有机物(染料、助剂等)及部分天然有机物,并含有一定量的难生物降解物质。表 1-1 为纺织加工湿法运行过程中所产生的污染物情况^[1,4]。

表 1-1 纺织加工湿法运行过程中所产生的污染物情况

过程	纤维	无机物	有机物*
去浆	棉花	Na^+ 、 SO_4^{2-}	羧甲基纤维素(SB);酶(A);脂肪(SB);非离子型表面活性剂(A);羧甲基纤维(SB);高分子胶(NB);聚乙烯醇(A)
	亚麻	Ca^{2+} 、 Cl^-	
	丝	Na^+ 、 CO_3^{2-}	
清洗	棉花	Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}	阴离子型表面活性剂(A);脂肪(SB);甘油(B);非离子型表面活性剂(A);淀粉(A)
	合成物	Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}	阴离子型表面活性剂(A);抗静电剂(NB);油(SB);蜡(SB)
	羊毛	Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^-	阴离子型表面活性剂(A);乙酸酯(B);甲酸(B);羊毛油脂(A);羊毛蜡(SB)
丝光	棉花	Na^+ 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}	硫酸盐醇(A);阴离子型表面活性剂(A);甲酚(A);环己醇(A)
染色	棉花	Na^+ 、 Cr^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 F^-	β -萘酚(A);乙酸酯(B);阴离子型表面活性剂(A);氯化铵(SB);残留染料(NB);脲(B);可溶性油(SB);甲酸(A);甲醛(A)
	亚麻	Sb^{3+} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 K^+ 、 NH_4^+	
	聚酰胺	Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 Cl^-	乙酸酯(B);甲酸(A);聚酰胺低聚物(U);残留染料(NB);硫酸盐油(A)
	丙烯酸	Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cu^{2+}	乙酸酯(B);芳香族胺(A);酚化合物(A);表面活性剂(A);硫化物(A)
	聚酯	Na^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 ClO^- 、 NO_3^-	乙酸酯(B);阴离子型表面活性剂(A);分散剂(A);EDTA(NB);氧化乙烯缩聚物(U);非离子型表面活性剂(A);残留染料(NB)

注: * B为可生物降解;A为驯化后可生物降解;U为未知;NB为不可生物降解;SB为可缓慢降解。

1.1.2.2 印染废水的一般特征

由以上介绍可见,印染废水水质与织物种类、生产辅料、产品种类、生产工艺等因素有关。总体而言,印染废水具有以下特点^[5]。①色度及有机物含量高。印染废水属有机废水,其中的颜色和污染物主要来源于天然有机物质及人工合成有机物质。生产过程中大量使用各种染料,这些染料化合物不可能全部转移到织物上,在水中残留,导致废水的颜色变深。②水质、水量变化大。废水中 COD_{Cr} 高时可达 $2000\sim 3000\text{mg/L}$,且 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 小于 0.2,可生化性差。随着大量新型助剂、浆料的使用,有机污染物的可生化性降低,处理难度加大。 pH 变化大,由于不同纤维织物在印染加工中所用工艺的不同,在染色或印花中须在不同 pH 条件下进行,因此所排放废水的 pH 不同。而棉及混纺织物印染加工中很多工艺需加入碱,造成废水中 pH 偏高。另外,由于加工品种、产量的变化,导致水温、水量的不稳定。③具有较大的生物毒性。印染废水中除含有一些浆料、助剂、油剂、酸碱、纤维杂质及无机盐外,染料结构中的硝基、氨基化合物、苯及其同系物具有较大的生物毒性。印染废水成分复杂,主要以芳烃和杂环化合物为母体,并带有显色基团及极性基团的染料分子。染料分子中含有较多能与水分子形成氢键的亲水基团,这类染料分子能全部溶解于水,含有亲水基团,其相对分子质量很大或分子内芳环在同一平面内,染料分子在水中常以胶体形式存在。其中偶氮染料能使生物发生“三致”作用,初步降解后的产物多为联苯胺等一些致癌的芳香类化合物,毒性较大^[6]。

1.1.2.3 常用染料概述

生产过程中常用的染料有直接染料、酸性染料、活性染料、还原染料、分散染料以及阳离子染料^[7]。

直接染料是具有磺酸基或羧基的偶氮染料,其结构具有直线展开和芳环排列同平面的特点,在水溶液中具有较大的聚集倾向,一般都能溶于水,且对纤维素纤维(棉、麻)和黏胶纤维具有极强的亲和力,靠分子间引力(主要是氢键和范德华力)使染料溶液直接上染纤维。但直接染料洗涤牢度欠佳,纤维上染后要进行固色处理。

酸性染料含有磺酸基或羧酸基,是在酸性或中性染浴中使羊毛、蚕丝、聚酰胺等含氮纤维染色的水溶性阴离子染料。

活性染料是指分子中含有一个或几个活性基,活性染料通过活性基与纤维发生化学反应而形成共价键,染料与纤维成为同一个大分子,大大提高被染织物的染色牢度。

还原染料是含有两个以上的羰基的不溶性多环芳香族化合物。按化学组成

结构主要分为靛族还原染料、蒽醌及其他还原染料。

分散染料是一种水溶性很低、疏水性较强的非离子型染料,在水中呈分散的微粒状态。分散染料分子中不含磺酸基、羧酸基等水溶性基团,常含有硝基、卤素原子、氰基、氨基。

1.1.3 国家及江苏省对印染废水排放控制的政策要求

为了控制印染废水的排放,保护环境,促进纺织染整行业生产工艺和污染治理技术的进步,防止水污染,1992年,国家颁布了《纺织染整工业废水污染物排放标准》(GB4287—92)。1992年7月1日起立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表1-2执行。

表 1-2 纺织染整工业废水污染物排放标准(GB4287—92)

项目	最高允许排放浓度		
	I 级	II 级	III 级
BOD ₅ /(mg/L)	25	40	300
COD _{Cr} /(mg/L)	100	180	500
色度(稀释倍数)/倍	40	80	—
pH	6~9	6~9	6~9
悬浮物/(mg/L)	70	100	400
氨氮/(mg/L)	15	25	—
硫化物/(mg/L)	1.0	1.0	2.0
六价铬/(mg/L)	0.5	0.5	0.5
铜/(mg/L)	0.5	1.0	2.0
苯胺类/(mg/L)	1.0	2.0	5.0
二氧化氯/(mg/L)	0.5	0.5	0.5

2004年,江苏省环保厅和质量技术监督局联合制定了《江苏纺织染整工业废水污染物排放标准》(DB32/670—2004),将印染行业污染物排放标准由II级提升至I级。要求太湖流域所有印染企业于2005年前主要污染物排放达到I级标准,其他地区的印染企业在2007年前达到I级排放标准。随后,江苏省在2007年9月20日又发布了《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值(DB32/1072—2007)》的地方标准。标准规定,凡排入太湖地区水体的城镇污水处理厂、纺织染整工业、化学工业、造纸工业、钢铁工业、电镀工业、食品制造工业(味精工业和啤酒工业)的废水,应执行此标准。其标准值如表1-3所示。2008年1月1日起执行此标准。

表 1-3 太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要

水污染物排放限值(DB32/1072—2007)

(单位:mg/L)

建设时间	类别	COD _{Cr}	氨氮	总氮	总磷
2007 年 12 月 31 日之前建设	城镇污水处理厂 I	50	5(8)*	20	0.5
	城镇污水处理厂 II	60	5(8)*	15	0.5
2008 年 1 月 1 日之后建设	城镇污水处理厂 I、II	50	5(8)*	15	0.5
—	纺织染整工业	60	5	15	0.5

注: * 括号外数值为水温>12℃时的控制指标,括号内数值为水温≤12℃时的控制指标。

1.2 印染废水处理技术发展现状

印染废水的常用处理方法有物化法及生物法。下面将分别做出简介,旨在为处理方法及工艺的选择提供参考。

1.2.1 物化法

在物化法中,应用最多的是吸附法。常用的吸附剂有活性炭^[8]、高岭土^[9]、活性硅藻土、黏土^[10]、炉渣^[11,12]以及低成本的吸附剂(椰壳活性炭^[13]、干污泥^[14]、水稻壳^[15])。活性炭吸附法对去除废水中溶解性有机物非常有效,且对阳离子染料、直接染料、酸性染料、活性染料等水溶性染料具有较好的吸附性能,但不能去除水中的胶体和疏水性染料。研究表明,活性炭对碱性染料废水的脱色率超过 90%,但对酸性染料的脱色率仅为 30%~40%^[8]。采用炉渣预处理废水,对各类染料废水均有很好的脱色效果,脱色率为 91%以上,COD_{Cr}去除率可达 61%以上^[11];其缺点是产泥量大。Gurses 等采用黏土对阳离子染料和亚甲基蓝进行吸附脱色试验,结果表明,染料初始浓度为 100mg/L 时,其最大吸附容量为 58.2mg/g^[10]。Santhy 等研究表明,椰壳活性炭对纺织废水处理不仅脱色效果好,且对 COD_{Cr}也有很高的去除率^[13]。可见,吸附处理使用的吸附剂多种多样,工程应用中须考虑吸附剂对染料的选择性,应根据废水水质来选择吸附剂。

化学混凝法是处理印染废水的常用方法。常用混凝剂可分为无机混凝剂和有机混凝剂。无机混凝剂以铝盐或铁盐为主^[16,17],其中聚合氯化铝(PAC)的架桥吸附性能较好,硫酸亚铁的价格最低。混凝沉淀对硫化、分散、还原等疏水性染料处理效果较好,COD_{Cr}去除率一般为 50%~70%,色度去除率为 70%~80%,而酸性、阳离子等可溶性染料染色废水,可在废水中加入高度分散的无机吸附剂(如膨润土等)进行吸附。对于分散染料、冰染染料废水用聚合氯化铝(PAC)絮凝,处理效果较好,而对阳离子染料废水,PAC 所形成的胶团不能很好地起到压缩双电层作用,对 COD_{Cr}、色度去除率较低,改用阴离子型、非离子型絮凝剂(如聚丙烯酰胺

等)混凝效果会明显提高。因染料、染色废水中往往含有多种类型染料,混凝时常常采用多种絮凝剂复合使用,可获得更好的处理效果。Kumar 等进行热解混凝试验表明,混凝剂上清液经过热解处理后对棉纺织废水处理有更好的效果,当 pH 为 4、混凝剂(明矾)投加量为 $2\text{kg}/\text{m}^3$ 时, COD_{Cr} 去除率可达 89.91%,色度去除率达 94.4%;而不经热解处理,在 pH 为 4、混凝剂(明矾)投加量为 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 时, COD_{Cr} 的去除率可达 58.57%,色度去除率为 74%^[18]。

混凝处理一般很难使印染废水达标排放,通常将化学混凝与生化或其他工艺组合,以提高废水的处理效果。

对某些难生物处理的有机物(如 PVA、染料、ABS 等)还可与化学氧化法相结合,如臭氧氧化^[19]、Fenton 氧化^[20]、二氧化氯氧化^[21]、光催化氧化^[22]等。

臭氧具有很强的氧化性,能打开染料发色基团的不饱和键,使染料氧化分解,臭氧对印染废水有较好的脱色效果。由于臭氧发生器的设备费以及运行费用较高,所以单纯的臭氧氧化脱色技术的应用与推广受到限制。目前,臭氧与其他处理方法相结合的工艺在水处理中有着十分广泛的应用。

二氧化氯氧化是通过投加液氯或次氯酸钠等作为氧化剂,破坏染料发色基团和化学键,进行脱色。二氧化氯氧化操作简单且投入费用不高,无剩余污泥产生。

光催化氧化法是在水中加入一定数量的半导体催化剂,其在紫外线辐射下产生具有强氧化能力的自由基,常用的催化剂有 TiO_2 、Cd。光催化氧化法对水中的氯仿、氯苯、五氯酚、苯、甲苯等有机优先污染物有良好的去除效果。

1.2.2 生物法

1.2.2.1 好氧生物法

目前国内对印染废水的处理主要以生物法为主,其中好氧生物处理占绝大多数。好氧生物法主要分为普通活性污泥法和生物膜法。好氧生物法具有效率高、停留时间短、操作与管理方便等优点,若废水的可生化性较好,采用好氧生物处理是行之有效的方法。单纯的好氧生物处理对 BOD 去除效果明显,但对 COD_{Cr} 和色度去除率不高,导致 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 下降,处理难度加大,出水难以达标,而且好氧生物处理费用较高,并会带来剩余污泥处理等问题。Anjaneyulu 等^[23]的文献综述指出,印染废水中的一些偶氮染料(如 sriusgel 和 siriuslichtbraun 染料)在好氧条件下无法生物降解,而在厌氧条件下能够被缓慢分解矿化直至脱色。随着合成纤维工业和化学工业的发展,纺织原料已由传统的天然纤维发展到现在大量采用人造纤维。染料的性质和品种都在发生改变,染料的性质趋于稳定,品种繁多。使用的浆料和助剂也日益被人工化学品代替。这些浆料和助剂的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 越来越小,难以生物降解。印染工艺中广泛采用的合成洗涤剂(ABS),不仅难以

生物降解,而且造成废水产生大量泡沫,出现供氧不足现象。另外,纺织印染过程中大量使用抗氧化剂及增塑剂,如十八烷基-3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸酯、环八硫以及酯类等,导致好氧生物法处理难度加大。因此,仅采用好氧生物处理很难对印染废水中一些特殊有机物进行有效降解。

1.2.2.2 厌氧生物法

厌氧处理过程是多种微生物共同参与的结果。复杂有机物的厌氧消化过程要经历几个阶段:①水解阶段,废水中不溶性大分子有机物经过发酵细菌水解后,转化为小分子有机物;②酸化阶段,产氢产乙酸菌将废水中小分子有机物进一步转化为氢气和乙酸;③甲烷化阶段,甲烷细菌将甲酸、乙酸等基质通过不同路径转化为甲烷。厌氧生物处理具有负荷高、剩余污泥量少、营养物需求量小以及能源可回收等优点,但厌氧工艺停留时间长,环境条件控制严格且受水质波动影响较大。单独采用厌氧消化法对印染废水进行处理,尤其是对含偶氮染料的印染废水进行处理,其厌氧出水含有具一定毒性的中间产物,如芳香胺等化合物^[24~26],这些具有潜在毒性和致癌性的中间产物在厌氧条件下很难进一步分解和矿化,累积在厌氧段的这些有毒化合物对微生物的活性产生抑制作用,不利于废水中染料的深度降解^[27]。因此,厌氧工艺很少单独运用。

1.2.2.3 厌氧或缺氧与好氧联合处理法

按照反应器开发的年代划分,20世纪50年代以前开发的厌氧消化工艺为第一代厌氧反应器,20世纪60年代到70年代末开发的反应器为第二代反应器,20世纪80年代以来开发的反应器为第三代厌氧反应器。第一代厌氧反应器,由于厌氧微生物生长缓慢,世代时间长,而厌氧消化池无法将水力停留时间和污泥停留时间分离,由此造成水力停留时间必须较长。一般来讲,第一代厌氧反应器处理废水的停留时间至少需要20~30天。第二代厌氧反应器的典型代表有:厌氧滤池(AF)、上流式厌氧污泥床(UASB)、厌氧膨胀床(AFEB)、厌氧流化床(AFB)。30年来,厌氧废水处理技术得以迅速推广,成为水污染控制领域一项有效的新技术。但是,第二代厌氧反应器还存在一些问题,如UASB反应器内可能出现短流现象,影响处理能力;当进水中的悬浮物浓度过高时会引起堵塞。对这些问题,无疑需加以改进,基于此,第三代高效厌氧反应器应运而生,其基本出发点在于不仅要分离污泥停留时间和平均水力停留时间,还应使进水和污泥之间保持充分的接触。为获得高的搅拌强度,对反应器进行设计以获得高的上升流速或采用出水回流。为此,20世纪90年代初,在国际上以厌氧升流式流化床反应器UBF、厌氧膨胀颗粒污泥床EGSB、内循环反应器IC、厌氧折流板反应器ABR为代表的第三代厌氧反应器相继出现。

常见的印染废水处理组合工艺有^[28~35]：厌氧-好氧生物处理；吸附-生物降解工艺；需氧池(DAT)-间歇曝气池(IAT)工艺；膜生物反应器；厌氧反应器与好氧MBR组合工艺；水解酸化-SBR组合工艺；厌氧折流板-膜生物反应器组合工艺；厌氧折流板-SBR法组合工艺；厌氧折流板-复合膜生物法组合工艺。而对采用多格室水解-膜生物流化床[multi-compartment hydrolysis reactor/membrane bio-fluidized bed, H/O(MBFB)]组合工艺处理印染废水的试验还未见报道。

(1) 厌氧-好氧组合工艺。与单独的厌氧处理相比，厌氧-好氧组合工艺尽管出水水质大大改善，但厌氧段采用的是甲烷化，操作和运行环境较为严格；同时，原水中大量易降解物质(如有机酸等)在厌氧处理中被甲烷化，因此，后续的好氧生物处理，尽管负荷较低，停留时间较长，但处理效率仍然较低。与单独的好氧生物处理相比，不仅增加了厌氧处理系统，而且还需设置气体回收利用系统，基建费用大大增加^[36]。因此，废水的厌氧-好氧生物处理工艺需要革新。

(2) 厌氧(水解酸化)-好氧生物处理工艺。厌氧(水解酸化)已不是传统的厌氧消化，其水力停留时间一般较短，该工艺摒弃了厌氧过程中对环境要求严格、敏感且降解速率缓慢的甲烷化阶段，使厌氧(水解酸化过程)段的反应器容积大大减小，同时无需气体回收利用系统，基建费用大幅度降低。对于印染废水而言，水解酸化段可将废水中可生化性较差的大分子物质分解为小分子物质，从而改善废水的可生化性，为好氧处理创造条件。另外，将好氧段产生的剩余污泥全部回流到厌氧段，厌氧段有较长的固体停留时间，有利于污泥的厌氧消化，实现污泥的减量化的目的^[37,38]。

1.2.2.4 投加优势菌种

天然和常规驯化的微生物能对一般有机物进行有效的降解。但是，对于成分日趋复杂，含有大量难降解染料、浆料和助剂的印染废水，这些微生物的作用则不明显。投加经过筛选的具有特定分解能力的微生物，使印染废水生物处理系统具有更好的降解能力，尤其是驯化微生物降解常规微生物不能降解的有机物，这种方法越来越受到关注。研究证明，生态系统中微生物区系包括细菌、真菌、藻类等，它们对偶氮染料等都具有降解作用。

1.3 印染废水常用处理技术

1.3.1 一般处理技术概述

印染废水在排放前，应考虑废水的回收和综合利用，包括丝光淡碱循环使用技术，冷凝水回收、废水逆流回收技术，染色洗涤水回用技术。将工艺过程中的用