

印染废水 处理技术



YINRANFEISHUICHULIJISHU

朱虹 孙杰 李剑超 编著

 中国纺织出版社

印染废水 处理技术



印染废水处理技术

王 强 王 强 王 强

中国纺织出版社



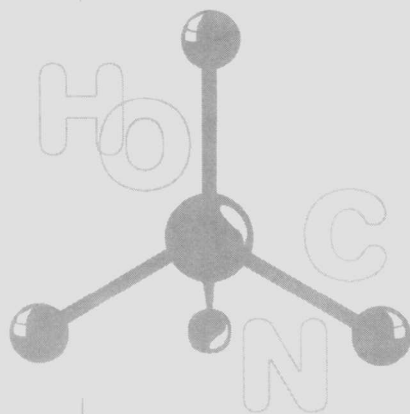
YINRANXINJISHUCONGSHU

印染新技术丛书

YINRANFEISHUICHULIJISHU

印染 废水处理技术

朱虹 孙杰 李剑超 编著



 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书对印染废水治理技术的基本原理、工艺流程、工程实例等进行了系统的介绍和研究,针对不同纺织产品所产生的印染废水提出了不同的治理方案。

全书共有6章,主要包括印染工艺与印染废水的概述;印染废水处理的物理化学法,如气浮、混凝、吸附、膜分离、离子交换;印染废水的化学处理法,如氧化法、光化学法、电化学法;印染废水的生物处理法,如SBR工艺、生物膜法、厌氧处理法、F²/O处理工艺;污泥的处理与处置,如污泥的性质与分类、污泥浓缩、污泥机械脱水、污泥的厌氧发酵处理;印染废水综合治理技术和回用技术,如印染废水综合治理技术、印染废水回用。

本书适用于印染行业和环境工程中从事废水处理的技术人员及相关院校的师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

印染废水处理技术/朱虹,孙杰,李剑超编著. —北京:中国纺织出版社,2004.9

(印染新技术丛书)

ISBN 7-5064-3062-2/TS·1838

I. 印… II. ①朱… ②孙… ③李… III. 染整工业-废水处理 IV. X791.03

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第078893号

策划编辑:李东宁 责任编辑:阮慧宁 责任校对:楼旭红
责任设计:李 然 责任印制:黄 放

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

电话:010-64160816 传真:010-64168226

http://www.c-textilep.com

E-mail:faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

2004年9月第1版第1次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:13.375

字数:330千字 印数:1—4000 定价:30.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前言

20世纪90年代以来,我国经济高速发展,人民生活水平不断提高,但环境污染问题并未得到有效控制,在有些地区反而呈现加重的趋势。据报道,我国废水年排放总量一直维持在 $3.5 \times 10^{10} \sim 4 \times 10^{10} \text{m}^3$ 左右,其中工业废水占51%,并以1%的速率逐年递增。

随着工业化进程的不断深入,全球性环境污染日益破坏着地球生物圈几亿年来所形成的生态平衡,并对人类自身的生存环境构成了严重威胁。由于逐年加重的环境压力,世界各国纷纷制定各自的环保法律、法规和采取不同的措施,我国政府对环境问题也予以高度重视,并向国际社会全球性环境保护公约做出了自己的承诺。我国是纺织印染的第一大国,而纺织印染行业又是工业废水排放

的大户,约占整个工业废水排放量的35%。据不完全统计,我国印染废水排放量约为每天 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{m}^3$,印染厂每加工100m 织物会产生3~5t 废水,由此而造成的生态破坏及经济损失是不可估量的,因而要实现印染行业的可持续发展,必须首先解决印染行业的污染问题。

纺织印染工业废水的主要来源是印染废水,其废水的量,色度高,成分复杂,废水中含有染料、浆料、助剂、纤维杂质及无机盐等,是目前我国较难处理的工业废水之一。虽然我国印染废水的治理工作起步较早,但由于印染废水的复杂性和特殊性,目前还没有只用一种方法就能对印染废水中的有害物质进行完全的去除,一般均要几种方法联合作用。随

着我国对环保工作的重视,近些年对印染废水处理技术的研究取得了较大的发展。特别是作者参与研究的光催化氧化技术、高效混凝剂等对印染废水进行处理,均取得了较好的效果。此外,东华大学陈季华教授、奚旦立教授主持研究的印染废水生物处理的污泥减量化技术也在印染废水处理中获得很好的应用。

作者在印染行业从事多年染整工艺研究及印染废水治理的教学、科研等工作,积累了一定的印染废水处理经验,同时查阅了大量国内外有关资料,编撰成书,以期对印染行业的废水治理技术有一个较为全面、系统的介绍,从而对从事印染生产和环境治理的同行们有一个帮助。近年来,特别是我国加入世界贸易组织后,由

于印染新技术的不断应用,使印染废水的水质、水量产生了很大的变化,书中所介绍的治理技术和工艺也需根据实际情况做相应的调整。

本书第一章、第三章由朱虹编写,第二章由李剑超编写,第四章、第五章、第六章由孙杰编写,全书由朱虹编撰。其中部分工程实例由武汉方元环境公司提供,赵晖、王蕾、李进平、张长波等人参与部分章节的编写,全书在编写过程中还得到曾庆福教授、钱鸣教授的帮助与指导,在此一并表示感谢。由于作者水平与知识面的局限,书中错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2004 年 4 月

第一章 印染生产工艺与废水

第一节 印染生产概况	001
一、纺织印染行业基本情况 / 001	
二、印染行业分类 / 003	
第二节 印染生产工艺	004
一、棉及其混纺织物印染加工工艺 / 004	
二、麻纺产品的印染加工工艺 / 008	
三、毛及毛纺产品的印染加工工艺 / 010	
四、丝及丝织产品的印染加工工艺 / 013	
五、合成纤维产品的印染加工工艺 / 015	
第三节 印染废水排放的现状与特点	015
一、印染废水排放的现状 / 015	
二、印染废水的特点 / 016	
第四节 印染废水常用的处理方法及发展趋势	018
一、印染废水常用的处理方法 / 018	
二、国内外处理方法发展趋势 / 024	
三、国外纺织印染工业污染防治的研究动向 / 027	
参考文献	028

第二章 印染废水的物理化学处理法

第一节 混凝法	029
一、混凝的基本原理 / 029	

二、混凝剂和助凝剂 / 034	
三、影响混凝的因素 / 043	
四、混凝法处理印染废水工程应用实例 / 044	
第二节 气浮法	049
一、概述 / 049	
二、溶气气浮法 / 053	
三、气浮法处理印染废水实例 / 064	
第三节 吸附法	069
一、概述 / 069	
二、平衡吸附和吸附等温式 / 070	
三、常用吸附剂 / 073	
四、吸附剂的再生 / 093	
五、吸附法用于印染废水的治理 / 094	
第四节 膜分离法	097
一、膜及膜过程 / 097	
二、膜分离法分类 / 099	
三、膜分离过程的特性 / 100	
四、影响膜分离效率的因素 / 102	
五、反渗透 / 107	
六、超滤 / 116	
七、膜分离技术在印染工业中的应用 / 130	
第五节 离子交换法	136
一、离子交换剂 / 137	
二、离子交换树脂的选择性 / 138	
三、废水水质对离子交换树脂交换能力的影响 / 139	
四、离子交换树脂的再生 / 141	
五、离子交换树脂在印染废水处理中的应用 / 143	
第六节 中和法	144

一、基本原理 / 144	
二、酸性废水的中和处理 / 145	
三、碱性废水的中和处理 / 150	
参考文献	151

第三章 印染废水的化学处理法

第一节 氧化法	154
一、二氧化氯氧化法 / 154	
二、NaClO 氧化法 / 166	
三、O ₃ 氧化法 / 174	
四、Fenton 试剂及 Fenton 试剂氧化法 / 183	
第二节 光化学法	189
一、光氧化技术 / 189	
二、光催化氧化技术 / 210	
三、工程实例 / 215	
第三节 电化学法	221
一、内电解法的基本原理 / 221	
二、内电解方法的应用研究 / 223	
三、工程应用实例 / 225	
参考文献	232

第四章 印染废水的生物处理法

第一节 SBR 工艺	238
一、传统的 SBR 工艺 / 238	
二、ICEAS 工艺 / 250	
三、CASS 工艺 / 256	
四、MSBR 工艺 / 262	

五、SBR 工艺处理印染废水的工程应用 / 267

第二节 生物膜法 272

一、接触氧化法 / 273

二、生物转盘法 / 277

三、生物滤池法 / 282

四、生物膜法处理印染废水的工程应用 / 292

第三节 厌氧处理法 295

一、厌氧法原理 / 295

二、UASB 法 / 305

三、两相厌氧法 / 308

四、厌氧水解法 / 319

五、厌氧法处理印染废水的工程应用 / 325

第四节 F^2/O 处理工艺 339

一、剩余污泥的来源及组成 / 339

二、 F^2/O 工艺对剩余污泥减量化的机理 / 341

三、水解酸化工艺处理剩余污泥 / 346

四、 F^2/O 工艺流程及影响因素 / 348

参考文献 364

第五章 污泥的处理与处置

第一节 污泥的性质与分类 368

一、污泥的分类与特性 / 368

二、表示污泥性质的指标 / 369

三、污泥的流动性 / 371

第二节 污泥浓缩 372

一、污泥中水分的结合状态 / 372

二、重力浓缩法 / 373

三、浮选浓缩法 /	375
-----------	-----

第三节 污泥机械脱水	375
------------	-----

一、机械脱水前的预处理 /	376
---------------	-----

二、机械脱水 /	376
----------	-----

第四节 污泥的厌氧发酵处理	377
---------------	-----

一、厌氧消化原理 /	377
------------	-----

二、厌氧消化的影响因素 /	379
---------------	-----

参考文献	380
------	-----

第六章 印染废水综合治理技术和回用技术

第一节 印染废水综合治理技术	382
----------------	-----

一、概述 /	382
--------	-----

二、棉及其混纺织物印染废水治理技术 /	382
---------------------	-----

三、麻纺产品印染废水治理技术 /	386
------------------	-----

四、毛及毛纺产品印染废水治理技术 /	388
--------------------	-----

五、丝及丝织产品印染废水治理技术 /	393
--------------------	-----

第二节 印染废水回用	396
------------	-----

一、概述 /	397
--------	-----

二、工程实例 /	401
----------	-----

参考文献	407
------	-----

第一章 印染生产工艺与废水

第一节 印染生产概况

一、纺织印染行业基本情况

纺织工业是我国传统的支柱产业之一,已有一个多世纪的发展历史,是我国民族工业中历史最悠久的产业之一。长期以来,纺织工业在满足我国人民衣着需要及产业用品的需求、增加出口创汇、积累建设资金、增加社会就业及为相关产业配套方面发挥了重要作用,做出了巨大贡献。

改革开放以来,纺织工业进入了前所未有的高速增长期,产业综合能力不断增强,基本形成了上、中、下游互相衔接,产品门类齐全的较为完整的产业体系。纺织工业的上游产业主要是指各类纤维的生产和加工,如天然纤维中的棉花、羊毛和各类化学纤维等生产领域;中游产业指棉纱、织布、印染等生产领域;而下游产业主要指服装加工生产领域。当前我国纺织工业的产业综合能力不断增强,国际贸易地位逐年提高,已成为世界上最大的纺织品出口国,目前占有 13% 左右的国际市场份额。

据统计,从 1978 ~ 1995 年的 17 年间,纺织工业累计实现利税 3800 亿元,累计出口创汇 2334.5 亿美元,累计净创汇 1105 亿美元,累计吸纳就业人口 1000 万人。纺织工业的平均增长率已达 13.7%,1995 年纺织工业总产值为 5986 亿元,而到 2000 年已达到 7071 亿元。1995 ~ 2000 年,全行业纺织纤维加工总量由 $8 \times 10^6 \text{t}$ 上升到 $1.21 \times 10^7 \text{t}$,2000 年人均年纤维消费量达到 6.6kg。



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,它是体现纺织产品经济价值和提高纺织品及服装附加值的重要因素。最近 20 年来,我国的印染技术水平有了较大进步,在质量、品种、装备上都有一定的改善,但总体上与国际水平相比还有相当差距。在加入世界贸易组织后,我国纺织印染行业经受了严峻考验,加快了由纺织大国向纺织强国转变的步伐。据统计,2002 年 1~11 月份全国印染布总产量为 1.8811×10^{10} m,工业总产值为 575.62 亿元,1~11 月份全行业利润总额为 15.27 亿元。据海关统计,2002 年 1~11 月份我国主要印染布六大类产品进口数量为 3.103×10^9 m,同比上升 15.04%;进口金额 29.57 亿美元,同比下降 6.70%,进口单价平均下降 19.1%。其中,纯棉印花布和棉的混纺印花布下降幅度较大,数量分别下降 9.25%、6.73%,金额同比下降分别为 16.03%、13.55%,T/C 印染布进口数量同比下降 3.49%,金额同比下降 8.28%,占进口总量 73% 的合纤长丝数量同比增长 0.74%,但金额同比下降 9.47%。在世界经济和贸易增长减速的情况下,我国印染产品出口数量仍保持了快速增长的态势,2002 年 1~11 月出口数量为 4.996×10^9 m,出口金额为 36.01 亿美元,分别同比增长 35.9%、25.9%。其中棉的混纺印花布增长幅度最大,数量同比增长 115.79%,金额同比增长 67.70%;纯棉印花织物和合纤长丝织物出口量同比增长分别为 45.65%、41.71%,金额同比增长分别为 36.69%、46%。各相关经济指标见表 1-1 所示。

表 1-1 2002 年印染企业 1~11 月生产销售及主要经济指标

经 济 指 标	2002 年 1~11 月	同比增长/%
总产量/m	1.8811×10^{10}	17.94
工业总产值(不变价)/亿元	575.62	16.47



续表

经 济 指 标	2002 年 1 ~ 11 月	同比增长/%
出口交货值/亿元	277.53	17.19
销售收入/亿元	600.71	17.54
工业销售产值(现行价)/亿元	628.88	16.15
利润总额/亿元	15.27	24.38
工业增加值(现行价)/亿元	143.22	16.76
全部从业人数	2934	4.76
劳动生产率/万元·人 ⁻¹	4.88	3.11
利润总额/亿元	15.27	24.38

我国的纺织印染工业属传统工业,其高新技术含量相对较低。尽管在纺织品的质量、品种、装备上与国际水平相比还有相当差距,但我国有较丰富的原料资源,有相对便宜和充足的劳动力资源。其各类产品(包括布料和服装)价格相对较低,是我国出口最具竞争优势的产业。而且我国有 13 亿人口的国内消费市场,因此市场潜力很大。

二、印染行业分类

纺织工业使用的原料是各种纤维材料,纺织纤维的种类很多,主要可分为天然纤维和化学纤维两大类,化学纤维又分为再生纤维素纤维和合成纤维。天然纤维以棉花、羊毛、蚕丝、苧麻最为重要。再生纤维素纤维是利用自然界含有的天然高分子物质,如木材、芦苇、棉绒等为原料,经过一定的化学加工制成,如粘胶纤维、醋酯纤维、铜氨纤维等。合成纤维是以简单的化合物(来源于煤、石油、天然气等)为原料,用有机合成的方法制得高分子化合物,后经纺丝加工而成纤维,常见的有涤纶、锦纶、腈纶、维纶、氯纶、丙纶等,还有一些具有特殊性能的



合成纤维,如芳纶、氨纶等。

根据纤维种类的不同,印染加工所使用的原料、加工方式和产品用途均不相同,所产生的污染物性质和数量不同,其控制污染和治理污染的方法也就不同,因而根据纤维的品种可分为棉纺、毛纺、丝绸和麻纺印染行业。据统计,目前在棉、毛、丝、麻各类天然纤维中,以棉花为主加工成的棉织物数量占天然织物总量的 85% 以上,是数量最大的一类产品;毛织物产品占总量的 10%;丝和麻产品占总量的 5%。化学纤维在纺织纤维加工总量中的比例由 1995 年的 45% 上升到 2000 年的 60%,发展迅速。

第二节 印染生产工艺

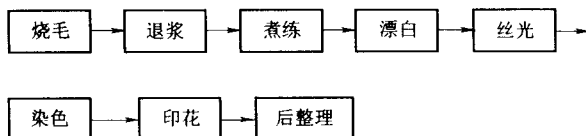
一、棉及其混纺织物印染加工工艺

棉纺织及其印染行业是我国纺织工业中规模最大、基础较好、历史悠久的主要行业,在我国已有近百年的发展历史。棉印染行业使用的染化料品种和数量最多。由于棉花纤维含有的大量天然杂质会影响后续加工过程和产品的质量,需要采用化学方法加以去除。棉纤维与染料的结合力主要靠范德华力和氢键,其使用的染料主要为活性、还原、直接、硫化等类,这些染料价格较便宜,上染率却不太高,尤其是硫化染料,上染率只有 30% 左右,其余均残留在水中,造成废水中污染物浓度较高。棉的混纺织物中的化学纤维主要是涤纶,这种纤维的染色主要采用分散染料,和上述适宜棉织物的染料相比,分散染料上染率较高,但染料中填充剂较多,也给废水治理带来困难。棉及其混纺织物印染加工的一般工艺流程如下图所示。

1. 烧毛

在纺纱时,有很多短而松散的纤维露于纱线的表面,再加上织机





棉及其混纺织物印染加工工艺

的摩擦,使织物表面耸立着一层短纤维,这层绒毛不仅影响织物的光洁度和容易沾染灰尘,而且在印染加工中还会产生各种疵病。烧毛的目的在于烧去布面上的绒毛,使布面光洁美观,并防止在染色印花时,因绒毛的存在而产生染色不匀及印花疵病。

烧毛是将坯布迅速地通过火焰或擦过赤热的金属表面,这时布面上存在的绒毛很快升温而燃烧,而坯布因为比较紧密,升温较慢,在未升到着火点时已离开了火焰或赤热的金属表面,从而达到既烧去绒毛,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

在织造时,经纱由于开口和投梭作用受到较大的张力和摩擦,常发生断经现象,为了减少断经,提高经纱的强力、耐磨性及光滑程度,保证织布的顺利进行,在织造前经纱一般都要经过上浆处理。

经纱上浆方便织造,但给印染加工带来许多困难,它不仅影响织物的渗透性,阻碍化学药剂和染料与纤维的接触,多耗用染化药品,还会影响产品质量。所以在棉布练漂前要进行退浆。退浆不仅可去除棉布上的浆料,而且还能去除棉纤维上的部分天然杂质。退浆的方法主要有酶、碱、氧化剂退浆等。织物上的浆料主要有天然浆料(如淀粉等)、合成浆料[如聚乙烯醇(PVA)]及纤维素浆料[如羧甲基纤维素(CMC)等]。

酶是某些动植物或微生物所分泌的一种蛋白质,对某些物质的分



解有特定的催化作用。用于退浆中的酶最常用的为淀粉酶,它只对淀粉的分解有催化作用。

在热烧碱(氢氧化钠)的作用下,淀粉或化学浆料都会发生剧烈的溶胀,溶解度提高,然后用热水洗去,可去掉浆料。

在氧化剂的作用下,淀粉等浆料发生氧化、降解直至分子链断裂,溶解度增大,经水洗后容易去除。用于退浆的氧化剂有双氧水、亚溴酸钠、过硫酸盐等。

由于织物上浆料品种的不同,因而需采用不同的退浆方法和工艺,所产生的废水水质存在着较大差异,特别是随着聚乙烯醇(PVA)浆料使用量的增加,废水处理的难度也随之加大。

3. 煮练

棉布经过退浆后,虽然大部分浆料和小部分天然杂质已经去除,但是仍然存在着大部分天然杂质,如蜡状物质、果胶物质、含氮物质、棉籽壳及部分油剂和少量浆料等,这些杂质的存在使棉织物布面较黄、渗透性差,不能满足染色、印花、整理等后续加工的要求,因此,退浆后要进行煮练。煮练就是用化学方法去除棉布上的天然杂质,精练提纯纤维素的过程。

煮练的主要用剂是烧碱(氢氧化钠),此外,常用的助练剂有表面活性剂、硅酸钠和亚硫酸氢钠等。烧碱能使蜡状物质中的脂肪酸酯皂化,脂肪酸生成钠盐,转化成乳化剂,能使不易皂化的蜡质乳化去除。另外,烧碱能使果胶物质和含氮物质水解成可溶性的物质而去除。棉籽壳在碱煮的过程中发生溶胀,变得松软,再经水洗和搓擦,棉籽壳解体而脱落下来。表面活性剂能降低表面张力,起润湿、净洗和乳化等作用。在表面活性剂的作用下,煮练液润湿织物,并渗透到织物内部,有助于杂质的去除,提高煮练效果。亚硫酸钠能使棉籽壳中的木质素变成可溶性的木质素磺酸钠而有助于棉籽壳的去除。硅酸钠具有吸附煮练液中铁质和棉纤维中杂质分解产物的能力,可防止在棉织物上产生

