水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

化学-生化组合法深度处理印染废水

刘 建，许道铭，卜玉琳

（核工业北京化工冶金研究院，北京 101149）

摘要：通过化学絮凝-生物接触氧化对西北某毛纺厂 2 600 m^3/d 印染废水进行了二级处理，处理后的水达到了国家规定的排放标准。其中 50%处理后的废水再经臭氧氧化脱色三级处理，其水质符合毛纺厂染整工艺规范要求，返回利用可以代替软化水使用。

关键词：染色废水；絮凝沉淀；生物接触氧化；臭氧脱色

中图分类号：X 791 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8063(2006)03－0158－05

前言

西北某毛纺厂是一个现代化的大型粗纺企业，每天排出大量印染废水，直接排入黄河。虽然该厂也先后采用活性污泥法和电解法处理这些废水，但未成功。因此，污染问题严重限制了该厂的发展，也威胁到该厂的生存，成为当地限期治理的重点单位。为此，厂方委托核工业北京化工冶金研究院提供治理方案和设计，该院的科研人员利用多年从事微生物浸矿研究的实践经验和开发的高效微生物培养设备以及处理矿山废水的成熟技术，提出了亚铁絮凝沉淀—生物接触氧化—臭氧氧化脱色的组合处理流程，设计建成了 2 600 m^3/d规模废水处理工程，使该厂成为废水处理排放达标的企业，而且其中 50%处理水回用，消除了对黄河的污染，也为该厂创造了效益。

1 印染废水的特征

由生产工艺所决定，毛纺厂废水排放量、色度、浓度、pH、温度变化幅度大。有机污染物不仅含量高，且在废水中又以悬浮状、胶体状和可溶性 3 种状态存在。一般废水中 ρ(COD)为 300～1 200 mg/L，ρ(BOD_5)相对较低，ρ(BOD_5)/ρ(COD)＜0.3，废水可生化性能差，并且色度在 600～1 100 倍，同时含有 30～90 mg/L 油份和 80～120 mg/L 的悬浮物，由于以上因素，使得废水的处理难度相当大。

2 工艺流程的选择及简介

2.1 工艺流程的选择

通过对国内经验总结，结合毛纺厂印染废水污染因素的分析和可行性论证试验，提出了亚铁絮凝沉淀—生物接触氧化—臭氧脱色处理的组合流程，如图 1 所示。

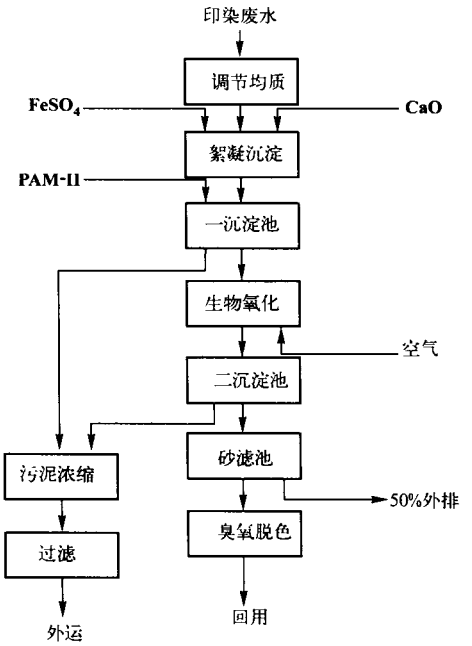


图 1 印染废水处理工艺流程示意图

水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

2.2　工艺简介

2.2.1　絮凝沉淀

针对印染废水中有大量悬浮物和胶体物质,其表面还一般带负电荷,长期处于悬浮状态的情况,采用向废水中加入带正电荷铁离子的物理化学方法,使胶体表面的电荷得以中和,同时新生成的 $Fe(OH)_2$ 沉淀及中间产物可以吸附废水中的悬浮物、胶体物质和颜色,并形成颗粒较大的絮状物沉降下来;另外,在沉淀过程中向废水中加入 $Ca(OH)_2$ 和 PAM-Ⅱ高分子絮凝剂,调节 pH 值,促进吸附中和、吸附加桥、捕获和双电层挤压作用,加速絮凝过程完成,提高絮凝效果。在工程设计中,完成絮凝沉淀一级处理单元的主要设施有调节均质池,亚铁、石灰、PAM-Ⅱ配制加料系统,管道混合器,反应塔和第一沉淀池。

2.2.2　生物接触氧化

生物接触氧化法的特点是微生物以生物膜的状态固着在填料上,利用微生物的代谢作用对废水中的有机物进行分解合成过程,使得污水得以净化。尽管印染废水含有害有毒物质,仍可以通过优势菌种的选择,在适宜的环境中降解污染物。目前,我国绝大部分印染废水都以好氧生化处理为主,并以接触氧化和加速曝气占绝大多数[1-3],国外也基本如此[4]。一些可溶性有机污染物,特别是水中的 BOD,通过生物本身的生长繁殖,而被降解除去。生物接触氧化作为该工程的二级处理,将一沉淀池出水进一步处理,其主要设备和设施有 2 列平行的生物接触氧化池、二沉淀池、虹吸滤池和鼓风曝气系统。

2.2.3　臭氧氧化脱色

在臭氧的强氧化作用下,可使废水中的芳烃化合物氧化成直链烃化合物,大分子氧化成小分子,生物难降解的氧化成生物可降解的,废水中有些有机物氧化成无毒的 CO_2、H_2O、N_2,并使 BOD 和 COD 都得以适当的去除[5]。由于染料中发色基团偶氮键—N=N—和—N=O 在 O_3 的氧化下会断开双键,故流程中采用臭氧对生化处理达到外排标准的废水进行脱色处理。在脱色的同时,臭氧还起到杀菌除臭作用,并无永久性残留和二次污染,使回水利用更安全。臭氧脱色工序设计使用了 3 台产 O_3 量为 500 g/h 的臭氧发生器,2 台工作,1 台备用,脱色在 4 个串联的臭氧氧化池中进行,脱色后的水流入贮水池以便回用。

以上 3 个单元是一个相辅相成的整体,前一个单元的处理为后一个单元处理创造了条件,后面的处理又补充了前一单元的不足。由于 3 种工艺的科学组合,实现了印染废水的深度净化。

3　工程调试和运行概况

印染废水处理组合工艺流程中,絮凝沉淀和臭氧脱色属于物化处理,只要设备选型配套合理,工艺条件控制严格,就能达到预期的处理效果;而生化处理效果除了与污染物种类、含量、生物接触氧化池结构形式、填料类型、鼓风曝气方式和强度以及环境温度、酸度有关外,更重要的是细菌筛选与驯化,培养出适合印染废水条件的优势种群是保证生化处理正常运行的关键,也是工程启动调试的主要内容和任务。

该工程中生物接触氧化池启动分 3 个阶段进行。第一阶段是细菌的接种培养,菌种取自该厂污水排放口污泥和某炼油厂污水处理厂的活性污泥。首先用大约 10 m^3 的粪便水用自来水稀释充满生化池 2/3(约 65 m^3),加入 1/3 的印染废水和 300 kg 的活性污泥,其中本厂污泥约 50 kg,炼油厂污泥约 250 kg,常温下曝气 3 d,从第 4 d 起,每天停止曝气 2 h,让生成的菌胶团沉降,将池中 1/3的上清液抽走,重新补充 1/3 的印染废水,并向生化池中投加少量磷肥和硫酸铵,同时用显微镜观察生化池中生物相的变化。可以看到,开始有大量游离细菌和菌胶团颗粒形成,3 d 后出现游泳形原生动物,如漫游虫、草履虫、豆形虫等;1 周后,除以上原生动物外,还观察到了固着型原生动物,如钟虫、等枝虫、盖纤虫等;10 d 后,固着型原生动物大量增加,游泳型原生动物明显减少,同时生化池中 ρ(COD)和色度明显下降,这时接种培养基本完成。

第二阶段为挂膜驯化,采取连续进料方式对已培养好的细菌进行适应性驯化和挂膜,并根据生物相和出水 ρ(COD)和色度变化逐渐增加进水量,驯化挂膜大约 10 d 后,生物相中出现大量后生动物轮虫和线虫。由此开始通入经絮凝沉淀后的废水(即一沉淀池出水),经过 2 周的挂膜驯化,从生物相的变化和出水中 ρ(COD)和色度的净化效果,说明填料上已形成生物膜,膜上的生物也完全适应了该染色废水的环境条件,并能将废水中有机污染物降解。挂膜驯化处理结果见表 1。

水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

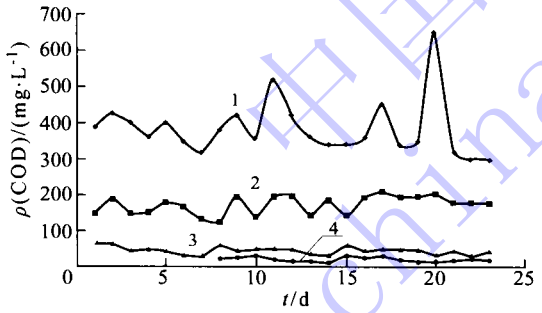
表 1 挂膜驯化处理结果

驯化时间/d	流量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	废水类型	ρ(COD)/(mg·L⁻¹)		色度/倍		生物相特征
			进水	出水	进水	出水	
1～4	5	原水	300～400	80～200	500～800	200～400	钟虫,漫游虫,豆形虫
5～7	10	原水	300～400	65～150	500～800	150～400	大量钟虫、等枝虫、盖纤虫
8～10	15	原水	300～400	56～150	500～800	100～300	钟虫、轮虫、小口钟虫
11～14	25	一沉淀池出水	120～200	40～100	300～400	80～120	大量轮虫、线虫等

第三阶段为正常运行阶段,生物接触氧化池从接种培养和挂膜驯化先后经历 25 d,生化池进水流量已达 25 m^3/h。每天运行时间 8～16 h,在工程验收前 20 多天处理结果如表 2 所示,各单元 ρ(COD)和色度净化效果如图 2、图 3,工艺流程的综合处理效果见表 3。

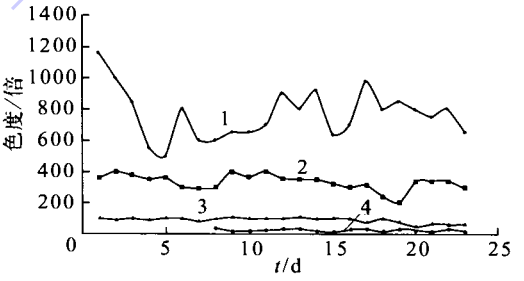
表 2 废水二级处理运行结果

时间/d	流量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	日处理量/m^3	原废水					外排出水				
			色度/倍	ρ(COD)/(mg·L⁻¹)	ρ(油份)/(mg·L⁻¹)	ρ(悬浮物)/(mg·L⁻¹)	pH	色度/倍	ρ(COD)/(mg·L⁻¹)	ρ(油份)/(mg·L⁻¹)	ρ(悬浮物)/(mg·L⁻¹)	pH
9	60	1 010	650	420	51.2	155	7.3	110	36	6.6	15	7.8
13	60	400	800	360	45.8	134	7.7	100	53	5.0	1.5	8.0
17	108	972	980	450	44.4	94	7.8	100	40	4.4	15.5	8.0
21	108	870	750	320	85.1	40.6	7.2	70	35	3	8	7.6
23	108	680	650	300	72.5	30.2	6.5	64	24	2.8	7.6	7.8



1——原水;2——絮凝沉淀;3——生物氧化;4——臭氧脱色

图 2 各工序 COD 处理结果



1——原水;2——絮凝沉淀;3——生物氧化;4——臭氧脱色

图 3 各工序色度处理结果

表 3 工艺流程综合处理效果

工序	ρ_B/(mg·L⁻¹)				色度/倍	净化率/%				
	COD	BOD_5	油份	悬浮物		COD	BOD_5	油份	悬浮物	色度
絮凝	189.5	88.0	18.0	35.0	350	54.6	20.0	60.9	69.6	53.4
生化	58.0	9.8	6.0	12.0	95	68.9	88.8	66.6	65.8	72.9
脱色	24.0	0	1.9	6.4	20	58.5	100.0	68.4	46.7	79.6
总计						94.1	100.0	95.7	94.4	97.5

注:原水 COD、BOD_5、油份、悬浮物质量浓度分别为 410.0、110.0、46.0、115.0 mg/L,色度为 750 倍。

www.chinacitywater.org

水世界-中国城镇水网
www.Chinacitywater.org
水业焦点 | 水业手册 | 企业之窗 | 求职招聘 | 学术论坛
行业论文 | 专家咨询 | 会展信息 | 行业分析 | 下载专区

4　讨论

4.1　处理成本核算

处理流量为 108 m^3/h 运行 1 周，处理废水 6 298 m^3，其中经臭氧脱色处理的废水为 2 650 m^3。此间消耗的试剂和各工序的电耗，核算废水处理成本如表 4。

表 4　成本构成及各级处理费用

试剂				
名称	单耗/（kg·m^{-3}）	总耗量/kg	成本/（元·m^{-3}）	
			二级	三级
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.174	1 100	0.09	0.09
CaO	0.49	3 100	0.025	0.025
PAM-Ⅱ	6.4×10^{-4}	4	0.007	0.007
电耗				
工序	单耗/（kW·h·m^{-3}）	总耗量/（kW·h）	成本/（元·m^{-3}）	
			二级	三级
絮凝	0.132	832	0.067	0.067
生化	0.316	1 989	0.158	0.158
脱色	0.423	1 120		0.215
设备折旧				
总投资/万元	每 a 折旧/万元	成本/（元·m^{-3}）		
		二级	三级	
160①	8	0.09	0.12	
维修				
总额/（万元·a^{-1}）	每月耗费/万元	成本/（元·m^{-3}）		
		二级	三级	
1.2	0.1	0.01	0.01	
人员工资				
总人数/个	工资额/（万元·人$^{-1}$）	成本/（元·m^{-3}）		
		二级	三级	
20②	1.5	0.32	0.47	

注：$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、CaO、PAM-Ⅱ单价分别按 500、50、1 000 元/t 计；电费按 1.5 元/（kW·h）计。

① 含臭氧设备 25 万元。

② 含臭氧岗位 4 人。

从表中可看出，二级处理总费用为 0.77 元/m^3，三级处理总费用为 1.16 元/m^3；不考虑人工费，二级处理为 0.45 元/m^3，三级处理为 0.69 元/m^3，人员工资占总成本的 40%以上，因此，降低处理成本最有效的措施是采用自动化设备，减少在编人员。

4.2　经济效益

1）按照设计处理能力 2 600 m^3/d，全年工作 300 d，不考虑人员工资和设备折旧，1 m^3 废水处理正常运行费用二级为 0.35 元，三级为 0.56 元，全年运行费用不超过 50 万元；经三级处理过的 39 万 m^3 废水全部回用，其节约的水费和污水排放费足以维持废水处理运行费用还有富余（以水费＞1.0 元/m^3，排污费为 0.3～0.6 元/m^3 计算）。

2）用上述三级处理后的水回用染色后的摩擦牢度、烫熨牢度、皂洗牢度、水浸牢度和毛棉沾色等各项质量指标均符合毛纺厂染整工艺的规范要求，与软水对比试验的结果一致。经臭氧处理后的回用水，含有较多的负氧离子，由于负氧离子的影响，染出的散毛化纤色泽和手感还要略好于一般软化水。因此，三级处理后的水代替软化水使用是完全可行的。按照软化水成本 1.5 元/m^3 计，1 年可节约软化水费达 58.5 万元，仅处理水回用一项，就可为该厂节约上百万元。

5　结论

西北某毛纺厂印染废水污染物多，浓度高，色度深，负荷变化大，属于较难处理的废水。经化学絮凝-生物氧化二级处理，各污染物含量均小于国家规定的一级排放指标，且三级处理后的废水完全可代替软化水返回染色等工序使用。该废水处理工艺在同类废水处理的运行费用和处理成本中属于较低的，其经济技术指标是先进的，是军用技术转向民用的成功尝试，推广应用有着广阔的市场前景。

参考文献：

[1]　彭天杰，余文涛，袁清林，等. 工业污染物治理技术手册[M]. 成都：四川科学技术出版社，1985：100－107.

[2]　李学珍. 染料染色工业废水处理[M]. 北京：化学工业出版社，1997：5－7.

[3]　朱怀兰. 生物难降解有机污染物处理技术进展[J]. 上海环境科学，1997，16(3)：10－12.

[4]　杨　巍. 美国水处理化学品市场现状与展望[J]. 工业废水处理，1998，18(2)：7－10.

[5]　张彭义. 染料中间体废水的臭氧处理[J]. 环境科学，1996，17(4)：14－16.

www.chinacitywater.org