



文章编号: 1009-444X(2006)01-0011-05

## 碱减量印染废水处理技术

夏卫红<sup>1,2</sup>, 陈季华<sup>1</sup>

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 200051; 2. 上海应用技术学院 环境与能源系, 上海 200235)

**摘要:** 涤纶碱减量废水碱性强、COD高, 处理难度大。分析了各种处理技术及存在的问题, 提出了对该废水进行酸析单独处理, 回收资源后再与印染废水混合进行水解酸化-生物接触氧化工艺处理, 以期环境效益与经济效益的统一。

**关键词:** 废水处理; 碱减量; 水解酸化; 生物接触氧化; 对苯二甲酸

**中图分类号:** X 703      **文献标志码:** A

## Treatment Technology of Wastewater from Alkali-Decrement Process and Dyeing Printing

XIA Wei-hong<sup>1,2</sup>, CHEN Ji-hua<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China;  
2. Department of Environment and Energy, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

**Abstract:** Alkali-decrement wastewater is difficult to treat due to its strong alkalinity and high oxygen demand. Treatment technology of wastewater and its existing problems from alkali-decrement process were reviewed. The wastewater should be treated by acidation pretreatment to recover the useful materials from it, and then, treated again by anaerobic-biological contact oxidation technology after mixing it with the wastewater of dyeing printing. All of these will contribute to both environmental and economical benefits.

**Key words:** wastewater treatment; alkali-decrement; biological contact oxidation; TA

随着科技的发展, 印染行业普遍采用碱减量染整工艺使涤纶织物获得光滑柔软的手感、悬垂感和飘逸感等丝绸织物的性能, 使织物在其他品质诸如染色性等方面甚至超过了天然纤维。2002年, 我国涤纶产量 772 万吨, 占合成纤维总量 78%, 近 10 年年均增长 20%。涤纶布水解减量率在 3.5%~30%, 而减量每万米涤纶布需排放碱减量废水 30~50 吨。碱减量废水 COD 高, 污染严重, 可生化

性较差。为使我国印染产业顺利地发展, 解决碱减量废水处理问题迫在眉睫。

### 1 碱减量废水的水质特征

通过碱减量工艺从涤纶织物上剥离溶解的聚酯成分绝大部分以对苯二甲酸(Terephthalic Acid, 简称 TA)的钠盐与乙二醇(Ethylene Glycol, 简称



EG)的形式存在于废水中,少量以不同聚合度的低聚物进入废水。虽然碱减量工艺废水的水量一般只占印染废水的百分之几至百分之十几,但含碱减量工艺废水的印染废水 COD 可达到近万 mg/L。

### 1.1 碱减量废水的特征性产物

TA 质量含量在碱减量废水中占 75% 左右。虽然印染废水中碱减量废水占少量,但 COD<sub>Cr</sub> 负荷却占全部混合废水的 40%~78%。所以,TA 是碱减量废水的特征性产物。

### 1.2 碱减量废水的 COD 高

按理论计算,每克涤纶纤维至少产生 1.09g COD<sub>Cr</sub>。一般来说,碱减量废水 COD<sub>Cr</sub> 浓度在  $2 \times 10^4$  mg/L 左右,有时甚至高达  $1 \times 10^4$  mg/L。其中不可降解的溶解性 COD<sub>Cr</sub> 占 5%~10%<sup>[1]</sup>。

### 1.3 碱减量废水的 pH 值高

碱减量工艺是利用涤纶纤维在 NaOH 作用下水解,大量使用碱液,在加工过程中所消耗的大量碱液随废水排出,pH 高达 12~14。

### 1.4 碱减量废水的可生化性

苯环类化合物会因为取代基的不同而使得微生物降解的难易程度产生差异。就羧基、酚式羟基、硝基、氨基、醚式氧基、磺基和卤代基为苯取代基的各种苯环类化合物而言,TA 相对更容易降解。TA 好氧降解的途径为:对苯二甲酸→3-羟基对苯二甲酸→间羟基苯甲酸→二羟基苯甲酸→原儿茶酸→环裂...→三羧酸循环→CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O<sup>[2~5]</sup>。

TA 的可生物降解性意味着生物法适合于处理含高浓度 TA 的废水。废水的 B/C 一般在 0.3~0.4。但工业上遇到的碱减量废水 B/C 仅在 0.2 左右,影响生化处理的主要原因是 TA 及其前期降解物浓度过高,对生物降解过程产生抑制<sup>[6]</sup>以使 TA 的低聚物水解开环需较长的时间。

## 2 碱减量废水的危害

碱减量废水的主要成分是聚酯水解产生的 TA 和 EG,在碱性废水中,TA 以其钠盐的形式存在。对苯二甲酸或对苯二甲酸钠对鱼类有刺激性毒害,对水中微生物的再生有抑制作用,该有机污染物进入环境后,会受到水解、光解、氧化还原和微生物分解等方式的分解,对一些动物还有致畸和致突变作用<sup>[7]</sup>。因此,碱减量废水毒性慢、作用时间

长,对生物具有远期效应。若将含对苯二甲酸或对苯二甲酸钠的废水排入河流,将会对河流造成严重污染。

## 3 碱减量废水处理技术

### 3.1 碱减量废水的预处理技术

从涤纶织物上剥离溶解的聚酯成分中,对苯二甲酸含量在碱减量废水中占 75% 左右。如果将碱减量废水与其他工序产生的印染废水混合进行处理,不仅会大大增加处理难度,而且还会浪费资源。所以,有必要对其进行以酸析为主的物化法单独处理回收 TA,再与其他的印染废水混合进行生化处理。

#### 3.1.1 酸析法

处理含较高浓度 TA 的废水,一般要考虑先将 TA 去除,使废水的 COD 下降,目前常见的处理方法为酸析。当废水的 pH 值调节至 2~4,TA 从废水中析出,去除率可达 70%~99%,COD 的去除率达到 50%~90%。TA 去除率的最佳 pH 和废水的水质有关,废水中 TA 含量高的去除率也高<sup>[8]</sup>。

为了提高 TA 的纯度有利于资源化,可改进加酸的方式(如缓慢滴加或喷雾滴加),延缓晶核的形成速度,有利晶核长大<sup>[8]</sup>。也可利用高温水(200℃ 以上)对对苯二甲酸的溶解性进行重结晶<sup>[9]</sup>。实际运行中,为了减少酸的消耗,有些工厂采用锅炉烟气处理碱减量废水,达到了以废治废的目的<sup>[10]</sup>。

#### 3.1.2 酸析-混凝沉淀法

酸析可以去除废水中绝大部分 TA,但是析出的 TA 颗粒细小,粒径以 5 μm 为主,沉淀分离较为困难,脱水性能差。采用向废水中投加混凝剂的方法,能够形成沉淀性能、脱水性能良好的絮体,而且絮体还具有捕捉、吸附其他有机物的能力<sup>[11]</sup>。一般絮凝剂在调节 pH 前加入。

在酸析处理碱减量废水时,为减少酸的消耗,也可用碱土金属的氯化物或硝酸盐进行沉淀,与常规酸析法相比,可减少 35% 的酸加量。而且所加的盐有絮凝剂的作用,沉淀物易于脱水。若配合聚丙烯酰胺的使用可使沉淀物形成较大的絮团,易于沉淀、过滤及脱水,可提高去除率,TA 的回收可达 90%<sup>[12]</sup>以上。使 COD 值从数千 mg/L 降至 500 mg/L,TA 由 2~3 g/L 降到 50 mg/L,出水经 pH

调节后符合生化处理的进水要求。

### 3.1.3 酸析-气浮法

对于碱减量产生的高浓度废水国外常采用酸析-气浮工艺,采用投加浓硫酸将 pH 值调节至 3.8~4.0,在温度 70~80℃ 条件下将废水中对苯二甲酸析出,其颗粒大小在胶体范围,可用气浮方法加以去除<sup>[4]</sup>。

### 3.1.4 铁碳曝气法

采用铁碳曝气法,从阳极得到的  $Fe^+$  在有氧和碱性条件下会生成胶体絮凝剂,可吸附废水中的悬浮物和不溶性染料<sup>[6]</sup>。还利用铁的还原作用及电极反应中得到的氢自由基 [H] 具有很强的活性,使大分子染料降解为小分子,具有脱色作用。同时也提高了废水的可生化性,为进一步生化处理创造了有利条件。

## 3.2 碱减量废水的生物处理技术

碱减量废水主要成分是 DT 和 EG,酸析预处理后 DT 转化为白色沉淀物 TA,虽然可以拿掉大部分 TA,但废水中还残留一部分 TA,使得废水的 COD 值仍然很高,通常 COD 值在 8 000 mg/L 左右。若酸析预处理后的废水与其他工艺的印染废水混合 COD 值大大降低,可以考虑用生化法加以处理。

### 3.2.1 好氧生物法

降解 TA 的微生物大多属于革兰氏阴性微生物假单细胞,其中很多属于好氧菌,且 TA 在对苯二甲酸苯系化合物中是较易生物降解的<sup>[13,14]</sup>,早期处理 TA 废水多采用好氧活性污泥法,好氧生化法处理 TA 废水 HRT 一般小于 12 h,TA 降解率在 85% 以上<sup>[15]</sup>。由于 TA 废水水质与水量不稳定、有机物浓度高、pH 变化范围大、生物不易降解的有机物较多,因此该废水采用常规好氧生物处理是很难达标排放的。另外,有些普通活性污泥法运行过程中出现了如活性污泥膨胀、抵御负荷冲击的能力弱、处置剩余污泥工作量大<sup>[16]</sup> 等种种问题。采用生物接触氧化法可以有效地控制丝状菌污泥膨胀、提高抗负荷能力。

有人在三相生物流化床中投加由季铵盐改性的有机黏土,用好氧法处理 TA 废水,在进水 TA 负荷低于  $3.5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,去除率达 97%。

### 3.2.2 厌氧生物法

厌氧生物处理技术是削减有机污染物、降低运行成本的有效途径。虽然厌氧微生物处理 TA 废

水去除率比较低,一般为 40% 左右,而且启动周期长,但 TA 厌氧处理后化学结构发生了改变,改善了其生物可降解性,为好氧处理创造了条件,提高了全流程的处理效果。

值得注意的是在中温条件下,TA 浓度在 500 mg/L 以下可用厌氧法进行处理,高浓度的 TA 不能厌氧降解,而在反应器中累积起来,并对厌氧系统产生抑制作用。一般微生物降解 TA 的抑制浓度为 2 000 mg/L。

运用得较多的厌氧处理工艺有 UASB(上流厌氧生物污泥床)<sup>[17]</sup>,它集生化反应、沉淀、沼气收集于一体。其工作原理是废水从反应器底部进入,向上依次通过污泥床区、悬浮污泥区,并进行生物降解反应,使废水中的有机物浓度大幅度降低,最后进入三相分离区。

通过三相分离器,使气、固、液三相得到有效分离,分离后的污泥可自行回流到污泥床区,并使污泥床区保持很高的污泥浓度。UASB 反应器具有很高的容积负荷率,它在投资、占地、运行费用和操作管理方面都有一定的优势和竞争力,将其作为碱减量废水的生物处理是可行的<sup>[18]</sup>。

### 3.2.3 厌氧+好氧生物法

近年来的高浓度有机废水生化处理的发展趋势是将厌氧与好氧处理有机地结合起来,充分发挥他们各自的优势。

由于 TA 的低聚物水解开环需较长的时间,碱减量废水可以采用厌氧(兼氧)水解-好氧生化处理。然而无论是好氧还是厌氧加好氧,COD 去除率一般都在 80% 左右,生化处理的 HRT 一般在 18~24 h,如果再延长停留时间,COD 去除效果的提高有限<sup>[19]</sup>。

水解酸化-生物接触氧化法<sup>[20]</sup>是利用兼性水解菌、产酸菌将大分子带有苯环结构的对苯二甲酸等有机物酸化为小分子、易生物降解的组分,进一步提高废水 B/C 比,有利于后续好氧生物处理。兼氧酸化更重要目的是利用产酸菌将废水中甲醇、乙二醇、二甘醇等组部分转化为甲酸、醋酸等有机酸来缓解和调节碱减量废水高 pH 值,降低处理费用。

在好氧的生物接触氧化池中,利用好氧菌的同化和异化作用,将兼氧菌所分解的产物进行彻底降解,既可达到脱色、去除污染物的目的,又能够实现污泥的消化,大大降低污泥的产量。另外,水解酸

化微生物的培养条件要比 UASB 反应器内产甲烷菌宽松,驯化周期短,而且有利于企业利用原有的生物处理设施改造<sup>[20]</sup>。

### 3.2.4 固定化生物技术

韩国的 Moo Hwan Cho 对碱减量废水进行了系统的研究。他分别对涤纶碱减量废水中的乙二醇、对苯二甲酸的降解和去除进行了研究。采用琼脂-丙酮酰胺固定化微生物法处理碱减量废水,为碱减量废水的处理开辟了新的途径。

陈筛林等<sup>[13]</sup>运用环流反应器处理模拟对苯二甲酸废水,投加体积比为 5% 的多孔聚亚氨酯载体,以期微生物固定化和形成缺氧微环境。当反应器 COD 容积负荷为 6.95 g/L·d 时,COD 和对苯二甲酸的去除率为 98%。

### 3.3 碱减量废水的后处理(三级处理)技术

碱减量废水若单独采用常规生化处理,由于废水中的染料、油剂、浆料的种类和含量多变,导致生物处理系统不能适应,处理效果不稳定。生化法对 COD 的去除率一般在 80% 左右,要使废水达标排放往往需加物化法作为三级处理<sup>[21]</sup>。常用的物化法有:混凝法、气浮法和铁碳反应法。

## 4 现有碱减量废水处理技术的不足

### 4.1 酸析法成本过高,回收品质不尽人意

由于碱减量废水的 pH 值为 12~14,而酸析沉淀法的最佳 pH 值是 3~4,因此降低 pH 值需要耗用大量的酸,从而提高了回收成本。

酸析的对苯二甲酸颗粒细小,沉淀分离较为困难,脱水性能差。若向废水中投加混凝剂,能够形成沉淀性能、脱水性能良好的絮体,但会影响对苯二甲酸的品质。从而造成聚酯颜色加深、熔点降低等情况,不利市场开发。

### 4.2 生化法孤掌难鸣,效果不佳

现有的碱减量废水生化处理系统对 COD 的去除率一般在 80% 左右,因而仅靠生化法,出水很难达标排放,必须应用物化法,如混凝法、气浮法、铁碳反应法等联合工艺。

碱减量废水组分复杂,生化降解性能较差,现

有工艺采用的是增加废水在生化处理系统中的停留时间,带来的直接影响是大大增加废水处理构筑物体积,使污水处理厂的占地面积加大。

由于碱减量废水的水质水量随产品减量率、季节的变化很大,对处理设施冲击很大,极易导致生物处理系统不正常运行,甚至使整个生化系统瘫痪。另外,碱减量印染混合废水易产生丝状菌,造成污泥膨胀,出水飘泥,大大降低了处理效果。

### 4.3 污泥脱水不易,处置费用居高不下

由于碱减量废水的加入,使原来印染废水的好氧生物处理和混凝沉淀处理设施达不到要求,处于超负荷运行状态,为达标排放,只能采取增加后续混凝工艺的加药量,造成运行费用增加和大量的剩余污泥量,通常剩余污泥的处置费用占到污水处理厂总运行费用的 50% 以上<sup>[23]</sup>。而且,碱减量印染混合废水的剩余污泥呈胶体状,污泥脱水性能不好,给污泥的处置带来了困难。

## 5 结论

碱减量废水中主要存在大量的对苯二甲酸钠和乙二醇,它们是产生废水 COD 的主要原因。可考虑将碱减量废水中的 TA 回收利用,作为聚酯、胶衣、除草剂等的生产原料。所以,如何提高回收 TA 的品质及回收的得益与成本的平衡有待于进一步探讨。

碱减量工艺废水水量小、污染重。采用酸析预处理后与其他印染废水混合,其有机物含量属中高浓度(COD>1000),企业可利用原有生物处理设施改造成水解酸化-生物接触氧化工艺,参与水解酸化过程的微生物比厌氧的甲烷菌生长繁殖快,对环境条件如温度、pH 等的要求也较低,易在常规处理过程中实现。而且,在水解酸化过程中能将剩余污泥减容化。因此,既可以减少投资费用,又克服了一般生化法污泥丝状膨胀的问题,还降低了污泥的产量。废水中的 TA 回收后,同时使废水 COD 得到大幅度削减,既减轻了后续生物处理的负荷,又可以弥补运行费用,做到环境效益和经济效益的统一。



参考文献:

- [ 1 ] Cheng S S. Pilot study of UASB process treating PTA manufacturing wastewater [J]. **Water Science and Technology**, 1997, 36(6-7): 75~82.
- [ 2 ] Martin A M, Lustigman B K. Effect of chemical structure on microbial degradation of substituted benzenes [J]. **J Agricultural and Food Chemistry**, 1996, 14 (4): 410~413.
- [ 3 ] 于俊林, 藤田早苗. 对苯二甲酸降解微生物的驯化及筛选[J]. **天津工业大学学报**, 2004, 23(2): 48~50.
- [ 4 ] Ribbons D W, Evans W C. Oxidative metabolism of phthalic Acid by soil pseudomonads [J]. **Journal of Biochemistry**, 1960, (6): 310~318.
- [ 5 ] He X H, Zhang Z X, Ma S H. Study On biodegradability of terephthalic acid[J]. **Environmental Science**, 1992, 13(3): 18~25.
- [ 6 ] 金漫彤, 何志桥. TA 废水处理技术研究[J]. **丝绸**, 2003, (10): 37~39.
- [ 7 ] 彭建国, 丘昌强. 对苯二甲酸在水环境中的归势研究[A]. 徐晓百. **有毒有机物环境行为和生态毒理论文集**[C]. 北京: 中国科技出版社, 1990. 158~163.
- [ 8 ] 洪芳柏, 童守农. 碱减量废水中回收对苯二甲酸的过程分析[J]. **浙江化工**, 2004, (7): 26~27.
- [ 9 ] 傅继树. 印染厂碱减量废水回收处理[J]. **印染**, 2005, (5): 39~40.
- [ 10 ] 石宝龙, 李海英, 柳容展. PCM 对涤纶碱减量废水预处理的研究[J]. **青岛大学学报**, 1997, 12(3): 10~13.
- [ 11 ] 吴 剑. 有机黏土生物流化床处理对苯二甲酸废水[J]. **中国环境科学**, 2003, (3): 51~54.
- [ 12 ] 中国发明专利申请公开说明书[Z]. 1033176.
- [ 13 ] 陈筛林, 丁实新, 杨海光, 等. 环流反应器中对苯二甲酸废水的生物降解[J]. **清华大学学报**, 2003, 43 (6): 746~749.
- [ 14 ] 郭茂新, 周慧华. 碱减量废水处理技术试验研究[J]. **工业用水与废水**, 2000, 31(2): 23~25.
- [ 15 ] 官宝红, 徐根良, 赵德明, 等. 对苯二甲酸废水的处理技术[J]. **水处理技术**, 2002, 28(3): 129~132.
- [ 16 ] 官宝红, 徐根良, 章亭洲, 等. 微生物降解对苯二甲酸[J]. **浙江大学学报(农业与生命科学版)**, 2002, 28(1): 114~118.
- [ 17 ] 何建宗. 上流式厌氧复合床处理 PTA 废水的研究[J]. **扬子石油化工**, 2005, 20(2): 20~23.
- [ 18 ] 尤近仁. 印染废水治理中的若干问题[J]. **印染**, 2004, 30(8): 23~25.
- [ 19 ] 王 淦. 印染厂碱减量废水处理工艺探讨[J]. **中国给水排水**, 2000, 16(8): 21~22.
- [ 20 ] 刘帅霞, 何 松. 水解酸化-生物接触氧化工艺处理印染废水[J]. **中国给水排水**, 2002, 18(11): 75~76.
- [ 21 ] 何小娟, 李旭东, 包建平. 精对苯二甲酸废水处理技术及优化[J]. **化工环保**, 2005, 25(2): 110~111.
- [ 22 ] 王世明, 崔中利, 李顺鹏. UASB 反应器处理 PTA 废水的研究[J]. **环境污染与防治**, 2003, 25(4): 237~239.
- [ 23 ] 顾夏声. **水处理工程**[M]. 北京: 清华大学出版社, 1985. 240.