



Title	Treatment process for printing and dyeing wastewater
Inventor(s)	Huang, Haibao; Leung, Yiu Cheong
Citation	China Patent CN 102616881. Beijing, PRC: State Intellectual Property Office (SIPO) of the P.R.C., 2012
Issued Date	2012
URL	http://hdl.handle.net/10722/223455
Rights	This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102616881 A

(43) 申请公布日 2012.08.01

(21) 申请号 201210015276.8

(22) 申请日 2012.01.18

(71) 申请人 梁耀彰

地址 中国香港薄扶林碧瑶湾 27 座 1 楼 D 房

申请人 黄海保

(72) 发明人 黄海保 梁耀彰

(74) 专利代理机构 广州知友专利商标代理有限公司 44104

代理人 周克佑

(51) Int. Cl.

C02F 1/32(2006.01)

C02F 9/14(2006.01)

C02F 1/52(2006.01)

C02F 1/44(2006.01)

C02F 103/30(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种印染废水的处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种印染废水的处理工艺,在搅拌或曝气作用下将光离子催化剂均匀分散于印染废水中,以波长 185nm 的真空紫外灯作为光催化光源,对印染废水中的污染物进行光离子催化降解后获得经治理的印染废水;光离子催化剂经后处理分离后可以重复使用。该工艺能够降解可溶性、难生物降解有机污染,具有脱色效率高、有机污染物降解彻底、简单快捷、无污泥产生、运行稳定、受水质变化影响小及出水可回用等诸多优点,能广泛应用于各种染料废水治理。



1. 一种印染废水的处理工艺,其特征是:在搅拌或曝气作用下将光离子催化剂均匀分散于印染废水中,以波长 185 nm 的真空紫外灯作为光催化光源,对印染废水中的污染物进行光离子催化降解后获得净化的印染废水。

2. 根据权利要求 1 所述的印染废水的处理工艺,其特征是:所述光离子催化剂包括 TiO_2 和 / 或掺杂铜、铁、钴、镍、锰、银、钨、铂、硫化镉的复合 TiO_2 催化剂,其用量为 $0.1\text{g} \sim 5\text{g TiO}_2/\text{kg}$ 印染废水。

3. 根据权利要求 2 所述的印染废水的处理工艺,其特征是:光离子催化过程中还添加有臭氧和 / 或双氧水以增强废水降解效率,其用量为废水 COD 浓度的 $0.01 \sim 10$ 倍。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的印染废水的处理工艺,其特征是:印染废水在进行光离子催化反应前先进行前处理,所述前处理包括混凝、沉淀、好氧或厌氧生物处理。

5. 根据权利要求 4 所述的印染废水的处理工艺,其特征是:印染废水在进行光离子催化反应后再经后处理,将光离子催化后的印染废水进行回用,所述后处理包括采用膜分离、沉淀和过滤中的一种或几种将光离子催化剂从印染废水中分离出来,循环利用。

6. 根据权利要求 5 所述的印染废水的处理工艺,其特征是:经过光离子催化反应后,当印染废水中盐分达到回用水标准或处理水不需要回用时,采用沉淀法或过滤法分离光离子催化剂;当印染废水中盐分达不到回用水标准且处理水要求回用时,则采用膜分离法分离光离子催化剂并同时去除盐分。

一种印染废水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废水的处理工艺,具体涉及一种印染废水的处理工艺。

背景技术

[0002] 印染废水是指棉、毛、麻、丝、化纤或混纺产品在预处理、染色、印花和整理等过程中所排出的废水,具有有机污染物浓度高、可生化性较差、色度高、含有毒有害成分、水质变化大、成分复杂等特点。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。中国是个印染废水排放大国,印染废水排放量和污染物总量分别位居全国工业废水的第二位和第四位,是我国重点污染行业之一。

[0003] 印染废水常见的处理方法有吸附法、混凝法、微生物降解、臭氧氧化、膜处理、芬顿(Fenton)技术和光催化等。中国专利 200910251726.1 公开了凹凸棒土对印染废水的吸附脱色方法,用印染废水流过凹凸棒土过滤或将凹凸棒土投加于印染废水中,凹凸棒土吸附印染废水中的染料化合物,至使印染废水的得到脱色的效果。中国专利 200910031911.X 公开了一种印染废水处理系统,包括调节池、提升泵、混凝系统、初沉池、接触氧化沉淀系统、砂滤池、活性炭吸附池、污泥泵、污泥浓缩池九个部分组。中国专利 200710069558.5 公开了一种综合印染废水处理工艺,包括预处理、生化处理、污泥处理。中国专利 200810152153.2 发明一种印染废水的处理工艺属于废水处理领域,它是用泡沫分离技术结合芬顿氧化来处理含二种以上染料的印染废水。中国专利 201010107110.X 公开了一种基于纳米光催化技术可以高效利用太阳光处理印染废水的技术。吸附法是将活性炭、粘土等多孔物质的粉末或颗粒与废水混合,或让废水通过由其颗粒状物组成的滤床,使废水中的污染物质被吸附在多孔物质表面上或被过滤除去。活性炭吸附法对去除水中溶解性有机物非常有效,但它不能去除水中的胶体和疏水性染料,并且它只对阳离子染料、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。吸附法再生困难,成本高,其应用受到限制。混凝法利用絮凝剂、助凝剂在特定的构筑物内进行沉淀或气浮,去除污水中的污染物的一种化学物理处理方法。混凝法的主要优点是工艺流程简单、操作管理方便、设备投资省、占地面积少、对疏水性染料脱色效率很高;缺点是污染物去除不彻底、泥渣量多且脱水困难、对亲水和可溶性染料处理效果差。微生物降解是利用微生物的作用,使污水中有机物降解、被吸附而去除的一种处理方法。由于其降解污染物彻底,运行费用相对低,被广泛应用于印染污水处理中。但微生物降解法也有明显的缺点,由于印染废水的 BOD/COD 比值低,可生化性差,一些有机物质无法被微生物摄食。在实际生产运行中,多次生化后净化出水的水质 COD 值仍然较高。另外,微生物对营养物质、pH 值、温度等条件严格要求,导致其难以适应印染废水水质、水量波动大及毒性高的特点。而且微生物法降解有机物会生成大量的污泥,污泥处理和处置是一个棘手问题。臭氧氧化法对多数染料能获得良好的脱色效果,但对硫化、还原、涂料等不溶于水的染料脱色效果较差,而且耗电多,大规模推广应用有一定困难。膜分离法是利用膜的微孔进行过滤,利用膜的选择透过性,将废水中的某些物质分离出来的方法,具有分离效率高、能耗低、工艺简单、操作方便、无污染等优点。但由于该技术需要专用

设备、投资高,而且印染废水的细染料微粒和胶体,非常容易结垢、堵塞膜孔并且难以清洗。Fenton 技术是在 Fe 盐的催化作用, H_2O_2 下分解产生高活性的 $\cdot OH$, 将有机物氧化分解成小分子。Fenton 技术具有设备简单、反应条件温和、操作方便、高效等优点,在处理有毒有害难生物降解有机废水中极有应用潜力,但该工艺只有在 $pH=2 \sim 5$ 的范围才有效,而且消耗大量的 H_2O_2 和 Fe 盐,处理费用高,只适用于低浓度、少量废水的处理。另外 Fenton 技术处理印染废水也会产生大量污泥。传统光催化法采用 254 nm 或者 365 nm 作为光催化光源,激发光催化剂羟基自由基,羟基自由基再与水中有机污染物发生氧化反应,最终生成 CO_2 、 H_2O 及无机盐等物质,但设备投资和电耗比较高,而且其效率有待进一步提高。

[0004] 综上所述,虽然印染废水的治理技术比较多,但现有技术均无法有效解决印染废水污染问题。而且随着我国经济的飞速发展,水资源紧缺已成为制约我国印染行业进一步发展的限制因素。为了实现印染行业的可持续发展,印染废水的资源化回用成为实现这一目标的关键。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种印染废水的处理工艺,该工艺简单、高效、稳定、运行成本低,并且经过本发明中的工艺处理后的净化水可回用。

[0006] 本发明的上述目的是通过如下技术方案来实现的:一种印染废水的处理工艺,在搅拌或曝气作用下将光离子催化剂均匀分散于印染废水中,以波长 185 nm 的真空紫外灯作为光催化光源,对印染废水中的污染物进行光离子催化降解后获得净化的印染废水。

[0007] 本发明采用真空紫外灯直接插入废水中,其不仅能够作为光催化光源,而且能够产生大量高能光离子及高活性羟基自由基,用于脱色和降解有机污染。

[0008] 本发明所述光离子催化剂包括 TiO_2 和 / 或掺杂铜、铁、钴、镍、锰、银、钨、铂、硫化镉的复合 TiO_2 催化剂,其用量为 $0.1g \sim 5g TiO_2/kg$ 印染废水。

[0009] 作为本发明的一种改进,本发明光离子催化过程中还添加有臭氧和 / 或双氧水以增强废水降解效率,其用量为废水 COD 浓度的 $0.01 \sim 10$ 倍。并能够进一步增强光离子催化过程,并提高脱色和有机物降解效率。

[0010] 其中 TiO_2 形貌为粉末或颗粒状,在搅拌或曝气作用下均匀分散在污水中,保证催化剂、染料分子和紫外光的充分接触。曝气除了混合污水和 TiO_2 外,还可提供氧气,有助于提高有机污染物降解效率。此外,加入臭氧和 / 或双氧水,亦有助于提高脱色和有机物降解效率。

[0011] 作为本发明的进一步改进,本发明印染废水在进行光离子催化反应前先进行前处理,所述前处理包括混凝、沉淀、好氧或厌氧生物处理。具体如前处理可以是混凝、生物降解和吸附等方法中的一种或多种,用于去除染料废水中细小悬浮颗粒和胶体或易生化降解污染物。通过前处理,能够去除大部分悬浮性、胶体染料和脱除大部分颜色,部分有机污染物被降解或吸附去除。前处理能够大大减轻后续光离子催化反应的负荷。若染料废水中细小染料悬浮颗粒和胶体较少,或者 COD 浓度较低 ($< 200 mg/L$),该步骤可以省略。

[0012] 作为本发明的更进一步改进,本发明印染废水在进行光离子催化反应后再经后处理,将光离子催化后的印染废水进行回用,所述后处理包括采用膜分离、沉淀和过滤中的一种或几种将光离子催化剂从印染废水中分离出来,循环利用。

[0013] 具体如后处理可以为膜分离、沉淀和过滤工艺等一种或多种方法的组合,用于将 TiO_2 催化剂从净化后的水中分离出来,循环利用。经过光离子催化反应后水中若盐分达到回用水标准或处理水不需要回用,则优先采用沉淀法或过滤法分离 TiO_2 ;若处理水要求回用且盐分达不到回用水标,优先采用膜分离,分离 TiO_2 并去除盐分。经过后处理的净化后的水可回用。

[0014] 即作为本发明的一种较佳的实施方式,本发明中的印染废水的处理工艺,可以结合前处理、光离子催化反应和后处理三步骤,首先是经过前处理的印染废水进入光离子催化反应池,进一步脱色及降解有机污染,最后再经后处理,用于难治理印染废水的高效脱色及彻底降解有机物污染;经光离子催化反应并结合前处理和后处理后的废水能够达到废水排放或回用要求,达到对印染废水较佳的处理效果。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

① 脱色效率高、有机物降解彻底:光离子催化效率非常高,印染废水脱色完全;有机污染能彻底降解,生产无毒无害的 CO_2 和无机物等;

② 设备简单、操作方便:流程、设备简单,操作非常简便,反应条件温和;

③ 运行稳定:受水质(如 pH 值、染料成分和盐分等)和操作条件影响小,运行稳定;

④ 净化后的水可回用:废水经过紫外灯和光催化杀菌消毒,净化后能够回用;

⑤ 使用成本低:光离子催化剂能循环使用,操作成本低;不产生污泥(在低浓度 COD,单独使用光离子催化情况下),减少污泥处置设施及处理费用。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明实施例 7 中的印染废水治理工艺流程图;

图 2 为实施例 1 中模型印染废水中亚甲基蓝的颜色随时间的变化示意图;

图 3 为实施例 1 中模型印染废水中亚甲基蓝的浓度随时间的变化图;

图 4 是实施例 1 中模型印染废水中总有机碳去除率(矿化率)随时间的变化;

图 5 为实施例 1 中对照 254 nm 紫外光源光催化降解模型印染废水中亚甲基蓝的颜色随时间的变化示意图;

图 6 是实施例 2 中模型印染废水中罗丹明 B 浓度随时间变化;

图 7 是实施例 3 中高浓度工业印染废水的光离子催化降解过程图;

图 8 是实施例 4 中未经前处理的低浓度工业印染废水印染经光离子催化降解的对照图;

图 9 是实施例 5 中经过前处理絮凝及生化处理的工业印染废水的光离子催化降解过程以及经后处理膜分离处理的前后对照图;

图 10 是实施例 6 中经过前处理 UASB 厌氧-好氧联合工艺处理的工业印染废水的光离子催化降解过程图。

[0017] 图 11 是是实施例 7 中高浓度工业印染废水的双氧水强化光离子催化降解过程图。

具体实施方式

[0018] 以下结合附图对本发明作进一步的说明。

[0019] 实施例 1

测试条件:实验室配置的浓度为 20 mg/L 亚甲基蓝(MB)作为模型印染废水,功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源,光离子催化剂 TiO_2 粉末添加量为 1g/L,均匀分散于印染废水中,空气曝气混合。每间隔一定时间采样,测定其废水颜色、亚甲基蓝浓度和总有机碳去除率(矿化率)随时间的变化。从图 2 可见,经过 90 分钟后,亚甲基蓝完全脱色,此时亚甲基蓝的浓度降低到接近零(图 3);而矿化率在 160 分钟后大约为 80%(图 4)。而相同条件下以 254 nm 紫外灯为光源的光催化降解亚甲基蓝,其脱色时间超过 120 分钟(图 5)。

[0020] 实施例 2

测试条件:实验室配置的浓度为 20 mg/L 罗丹明 B (RhB) 作为模型印染废水,功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源, TiO_2 粉末添加量为 0.5 g/L,空气曝气混合,每间隔一定时间采样,测定罗丹明 B 的浓度随时间的变化。经过 90 分钟后,RhB 完全脱色,此时 RhB 的浓度降低到接近零(图 6)。

[0021] 实施例 3

测试条件:未经处理的高浓度工业印染废水印染(TOC 浓度为 426 mg/L),以功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源, TiO_2 粉末添加量为 2 g/L,磁力搅拌混合。反应 3 天后,由于印染废水中盐分达到回用水标准,采用过滤法分离光离子催化剂,废水完全脱色(图 7),其 TOC 浓度降低为 9.8 mg/L。

[0022] 实施例 4

测试条件:未经处理的低浓度工业印染废水印染(TOC 浓度为 42.6 mg/L),以功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源, TiO_2 粉末添加量为 3 g/L,磁力搅拌混合。反应 150 分钟后,净化水过滤分离催化剂,废水完全脱色(图 8),其 TOC 浓度降低为 7.8 mg/L。

[0023] 实施例 5

测试条件:经过活性污泥法前处理的工业印染废水(TOC 浓度为 98.5 mg/L),以功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源, TiO_2 粉末添加量为 3 g/L,磁力搅拌混合。反应 10 小时后,由于印染废水中盐分要求回用,采用膜分离法分离光离子催化剂并同时去除盐分,废水完全脱色(图 9),其 TOC 浓度降低为 19.8 mg/L。

[0024] 实施例 6

测试条件:经过 UASB 厌氧-好氧联合工艺前处理的工业印染废水(COD 浓度为 190 mg/L),以功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源,采用掺杂铜的 TiO_2 粉末为光催化剂, TiO_2 粉末添加量为 5 g/L,磁力搅拌混合。反应 8 小时后,废水完全脱色(图 10),其 COD 浓度降低为 90 mg/L。

[0025] 实施例 7

测试条件:未经处理的高浓度工业印染废水印染(TOC 浓度为 426 mg/L),以功率为 7W、波长为 185 nm 的真空紫外灯为光源, TiO_2 颗粒添加量为 0.2 g/L,双氧水添加量为 0.5 g/L,其用量为废水 COD 浓度的 1.2 倍,磁力搅拌混合。反应 36 小时后,废水完全脱色(图 11),其 TOC 浓度降低为 11.5 mg/L,由于印染废水中盐分达到回用水标准,采用过滤法分离光离子催化剂 TiO_2 颗粒,将光催化剂 TiO_2 颗粒从印染废水中分离出来,循环利用。

[0026] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,

均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围。

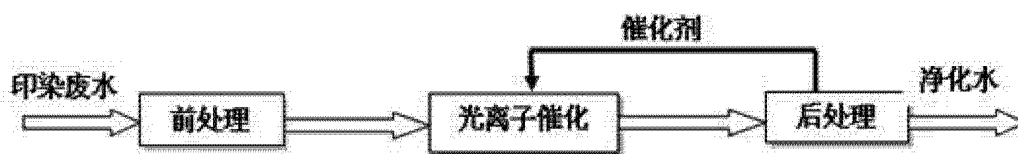


图 1

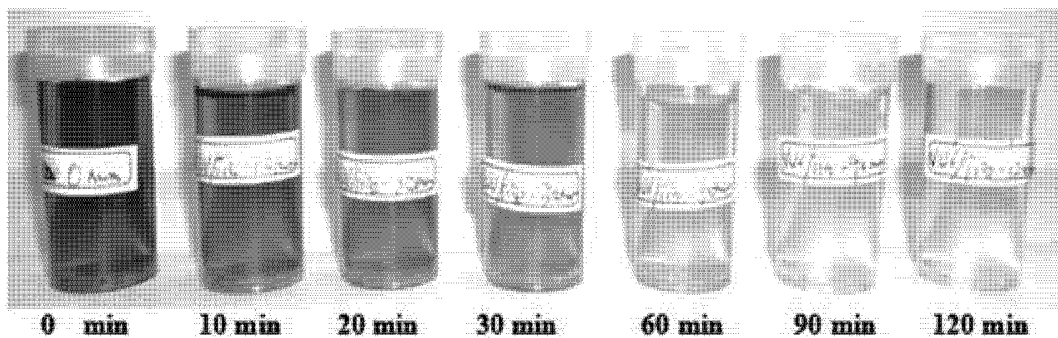


图 2

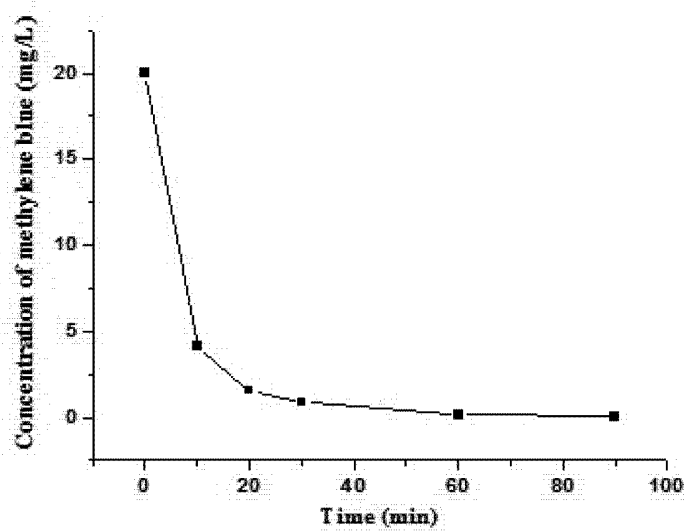


图 3

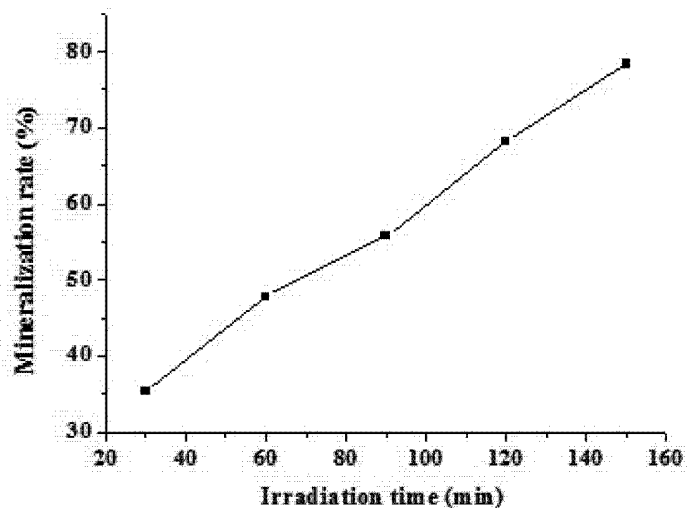


图 4

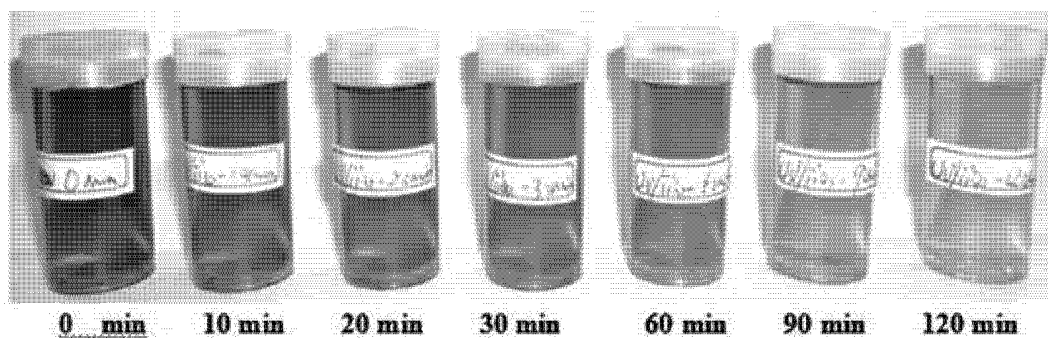


图 5

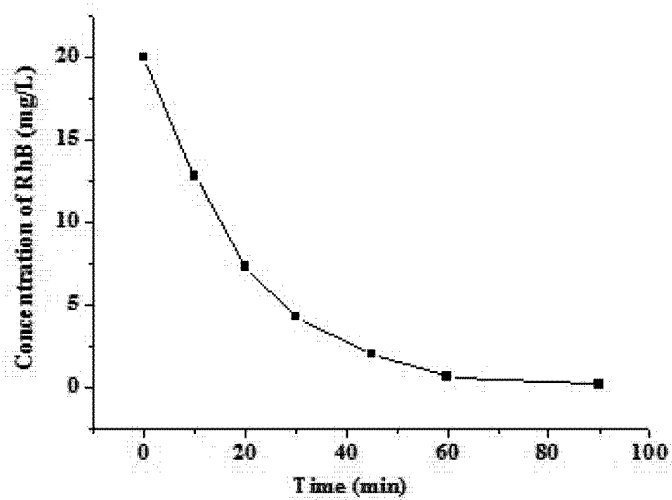
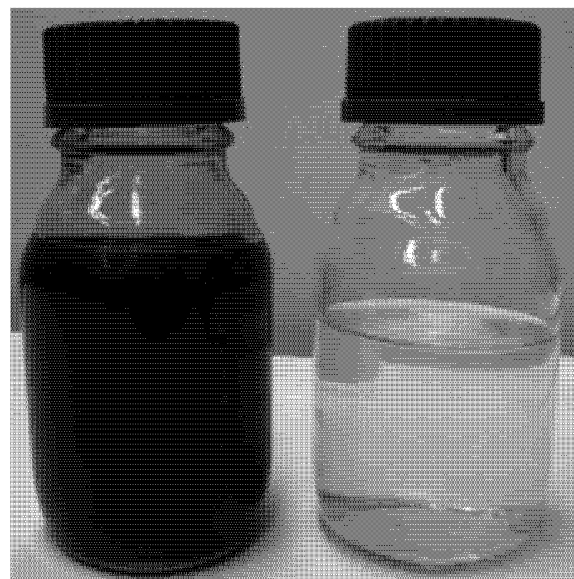


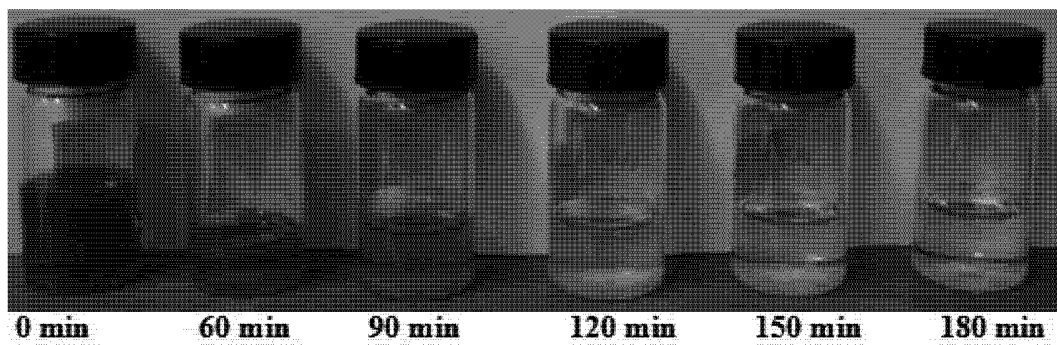
图 6



0天

3天

图 7



0 min

60 min

90 min

120 min

150 min

180 min

图 8



图 9

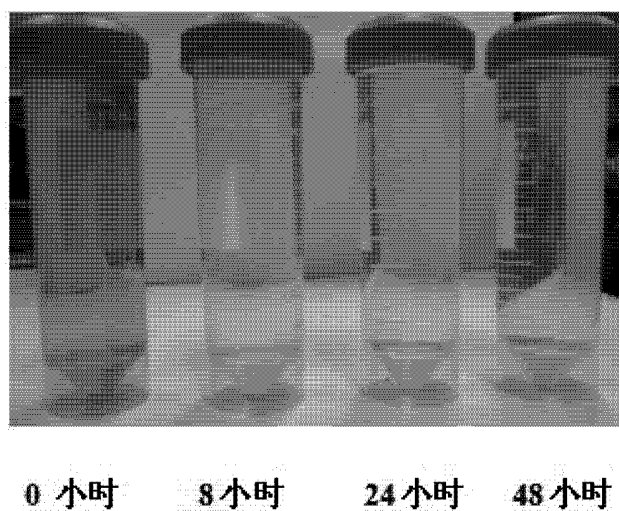


图 10

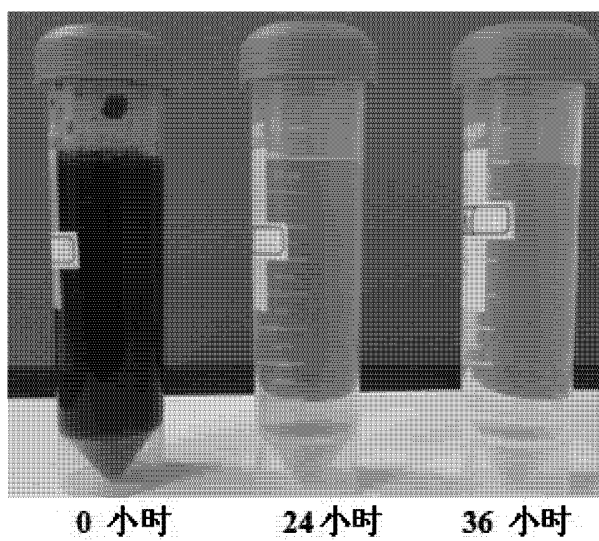


图 11