

组合工艺处理印染废水研究

丛利泽¹, 王 慧¹, 熊小京², 郑天凌^{1,2*}

(1. 厦门大学 生命科学学院, 应用与环境微生物研究所,

2. 厦门大学 海洋与环境学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 针对印染废水成分复杂、色度大、浓度高且生物难降解物质多等特点, 本文作者采用了混凝沉淀法对印染废水进行预处理, 而后以膜生物反应器与反渗透膜分离系统组合工艺处理, 研究该工艺对印染废水 COD 及色度的去除特性. 实验结果表明: 采用混凝沉淀预处理, 膜生物反应器与反渗透膜系统组合工艺处理印染废水具有很好的效果. 当原水 COD 高达 2 500 mg/L, 色度高达 10 000 倍, 经该工艺处理后 COD 降到 30 mg/L, NH₃-N 降到 8 mg/L, 色度为 0, 已经达到废水回用标准.

关键词: 印染废水; 混凝沉淀; 膜生物反应器; 反渗透膜系统

中图分类号: X 506

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)03-0457-04

据不完全统计, 全国印染废水每天排放量为 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$, 全国印染厂每年排放废水约 65 亿 t 左右^[1-2]. 这类废水具有成分复杂、色度大、浓度高且可生化性差等特点. 近年来, 随着合成纤维的品种和数量的增加以及化学浆料(PVA)的使用, 增大了处理难度, 因此导致多数运行的处理设备出水色度超标, 面临着必须进行整改整理才能正常使用的局面. 物理和化学方法作为印染废水的预处理是可行的, 但运行费用高, 污泥产量大, 处置难等问题使得这种方法难以得到推广^[3]. 生物法和物化法相结合处理印染废水工艺具有处理效果稳定、运行操作简便等特点, 是一套能比较好的解决上述问题的方法^[4].

1 材料和方法

1.1 实验流程与操作条件

采用的工艺流程如图 1.

由于此印染废水碱性大、浓度高且生物难降解物质多, 不适宜直接用生物法处理. 本实验采用混凝沉淀方法对印染废水进行预处理, 经过混凝沉淀使得废水内的悬浮物质以及一些难于降解的大分子物质得以沉淀去除, 改善了废水的可生化性, 与此同时废水的 pH 值得到了降低. 进一步调节废水的 pH = 8 后, 将废水加入到膜生物反应器内, 在厌氧条件下进行处理, 可使废水中有机物质得到充分降解, 经过膜生物反应器处

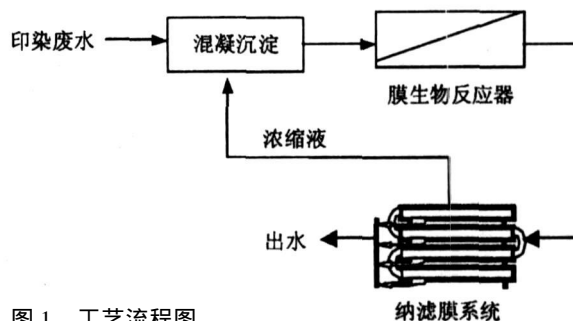


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Experimental selecters in flow chat

理后的废水内大部分的有机物质得到了降解. 膜生物反应器出水经过纳滤膜系统分离, 未被降解的有机物质被截留在膜的一侧, 浓缩液回流到沉淀池, 再经混凝处理后运到膜生物反应器内继续降解, 而透过膜的水分子可以直接回用^[5].

1.2 材料

1.2.1 原水组成

原水取自厦门某印染厂废水储存池, 其组成情况如表 1 所示.

1.2.2 操作条件

将不同浓度 FeSO₄ 加入到废水中, 搅拌 10 min, 静止沉淀 30 min, 取上清液调节 pH 至 8, 加入厌氧膜生物反应器中. 膜生物反应器为一体式, 有效容积为 120 L, 以液位仪控制液面高度, 在膜组件下方以曝气管曝气, DO 控制在 5.0 mg/L, 废水停留时间为 24 h. 膜生物反应器处理出水经由纳滤膜系统处理.

1.2.3 污泥的制备

种污泥取自印染废水储存池底层污泥, 按 5% 的

收稿日期: 2007-07-09

基金项目: 福建省重大专项前期研究项目(2005YZ1023)资助

* 通讯作者: wshwzh@xmu.edu.cn

表 1 原水组成

Tab. 1 The composition of printing and dyeing wastewater

COD/(mg · L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg · L ⁻¹)	pH	SS/(mg · L ⁻¹)	色度/倍
2300~ 2500	400~ 500	10.5~ 11.5	700~ 800	10000

表 2 膜组件参数

Tab. 2 Membrane characteristics

膜元件	膜材质	截留分子量/u	膜面积/(m ² · 个 ⁻¹)	操作压力/MPa	膜组件形式
膜生物反应器	聚偏氟乙烯(PVDF)	10 万	1.0	- 0.01	帘式
纳滤系统	聚醚砜(PES)	250 万	1.7	3.00	卷式

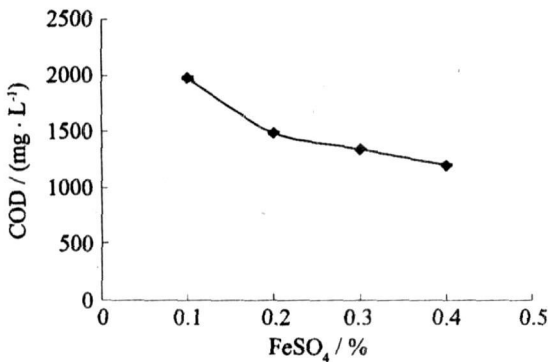


图 2 印染废水在不同浓度 FeSO₄ 混凝处理结果

Fig. 2 The result of coagulation for printing and dyeing waste water treatment at various FeSO₄ concentrations

比例与驯化用的培养液混合,放入膜生物反应器中间歇培养 1 周,然后进行稀释通水驯化.驯化用水采用经过混凝预处理后的印染废水,通过减小稀释倍数,逐级升高进水浓度直到全部为混凝处理水.当出水 COD 接近稳定时,驯化即结束.

1.2.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定(GB 11914);BOD₅ 采用微生物膜法测定(BOD-220A 型快速测定仪);SS 采用重量法测定(GB 11901);氨氮采用纳氏试剂比色法测定(GB 7478);色度采用稀释倍数法测定(GB 11903 - 1989).

2 结果与讨论

2.1 混凝预处理实验

印染废水经过 FeSO₄ 混凝沉淀处理结果见图 2.可以看出,FeSO₄ 混凝处理对印染废水 COD 去除效果比较明显,考虑到药剂的使用成本,选用 0.2% FeSO₄ 作为混凝剂投加浓度,该投加浓度下处理后的印染废水的 COD 可降到 1500 mg/L,去除率达到 40%.

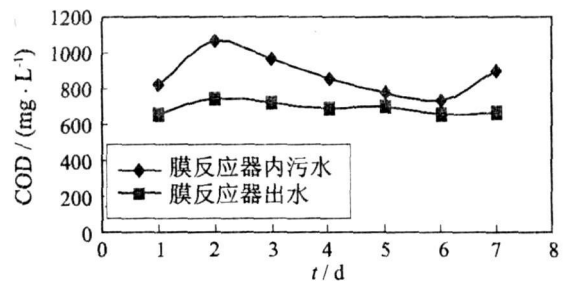


图 3 膜生物反应器对 COD 的去除效率

Fig. 3 Removal efficiency of COD of membrane bio-reactor

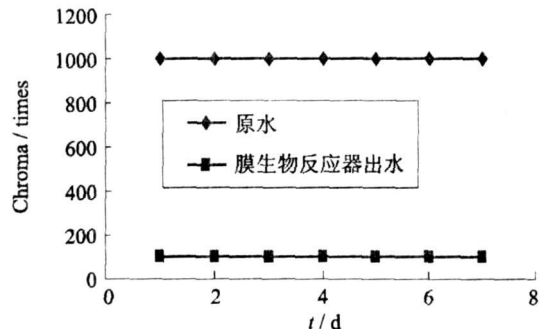


图 4 膜生物反应器对色度去除的效率

Fig. 4 Removal efficiency of color of membrane bio-reactor

2.2 膜生物反应器处理实验

在本实验中将混凝处理后的污水直接通入膜生物反应器.经连续运行 2 周后,出水基本达到稳定,实验结果如图 3、4 所示.

由图 3 可以看出,当膜生物反应器中的微生物活性受到抑制,生化反应对 COD 的去除出现波动变化时,过膜出水的 COD 含量基本保持在 700 mg/L 不变,去除率非常稳定.由此可见,COD 的去除是通过厌氧生化反应和膜的截留共同实现的.膜生物反应器处理技术作为一种新型的污水处理工艺,是传统活性污泥法和膜分离技术的有机结合,可通过膜片提高某些

专性降解菌的浓度和活性, 还可以截留许多分解速度较慢的大分子难降解物质, 通过延长其停留时间而提高对它的降解效率^[6-7]. 由图 4 可以看出, 膜生物反应器对色度的去除非常稳定, 去除率达到 90%. 由此, 可以推断膜生物反应器对色度的去除是由生化作用与膜的截留作用共同完成的.

2.3 纳滤膜系统处理印染废水实验

纳滤膜处理系统对污水中的小分子有机物如色素分子, 具有截留作用, 本研究选取分子量为 250 的纳滤膜, 将膜生物反应器处理后的污水直接进入纳滤膜系统中进行深度处理, 主要是解决生物难降解的小分子物质, 尤其是色素的降解, 具有较好的去除效果.

纳滤膜系统流程如图 5 所示.

将膜生物反应器出水加入到料罐中, 开机运行. 控制压力在 3 MPa, 温度 30~35 °C. 膜通量随浓缩倍数变化关系如图 6 所示, 纳滤膜系统对色度的去除效果如图 7 所示.

由图 6 可以看出膜通量经过短暂的下降后随即稳定在一个平稳的范围内. 随着浓缩倍数不断增加, 当浓缩倍数达到 4 倍时, 膜通量变化曲线出现拐点, 膜通量急剧减小. 为此, 本实验将浓缩倍数 4 定为浓缩终点.

经分析测得浓缩液 COD 含量为 2 480 mg/L; 透析液 COD 含量为 30 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量为 8 mg/L, 色度为 0. 透析液各项指标均已达到国家回用水标准.

将浓缩液用 0.2% 的 FeSO_4 混凝后, COD 含量由 2 480 mg/L 降到 1 500 mg/L. 可见经过膜浓缩后仍然能够被 FeSO_4 混凝沉降下来, 可以将浓缩液直接回流到混凝池内再次混凝处理.

3 结 论

(1) 经 0.2% FeSO_4 混凝处理, 印染废水的 COD 降到 1 500 mg/L, 去除率达到 40%. 可见, 通过发挥混凝沉降等物化预处理处理技术和生物处理的优点, 避其之短, 开发出的一系列联合处理技术是行之有效的.

(2) 混凝后的印染废水经膜生物反应器处理, 过膜出水的 COD 含量基本保持在 700 mg/L 不变, 去除率非常稳定, 对废水色度的去除率达到 90%. 可见膜生物反应器 (MBR) 系统具有高 MLSS、长 HRT 和长 SRT 等特点, 对印染废水中的难降解物质具有较强的降解能力, 显示其在处理染料废水方面的潜力.

(3) 膜生物反应器出水, 经纳滤膜系统处理出水的 COD 降为 30 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 降为 8 mg/L, 色度降为 0. 膜分离技术不仅能降低、去除水中残存的有机物和色度, 还能脱除水中无机盐类, 研究表明膜分离技术在

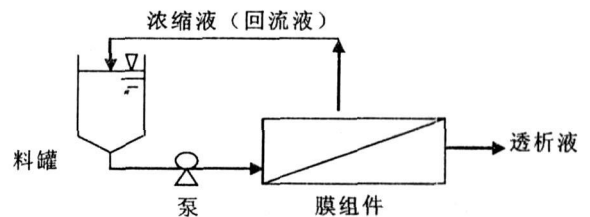


图 5 膜系统流程图

Fig. 5 Membrane system flow chart

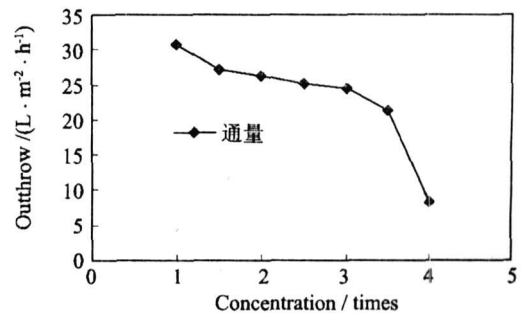


图 6 膜通量随浓缩倍数变化关系

Fig. 6 Flux of membrane vs concentration multiple

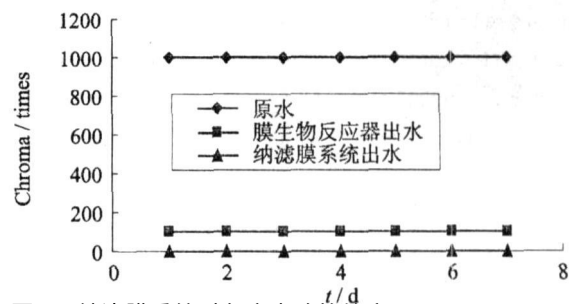


图 7 纳滤膜系统对色度去除的效率

Fig. 7 Removal efficiency of color by nanofiltration system

印染废水回用上可行的.

组合工艺处理效果评估: 以印染废水 COD、色度为主要指标, 对组合处理工艺的各个步骤的处理效果进行评估. 印染废水经过混凝沉淀处理废水的 COD 去除率达到 40%、色度去除率达到 50%; 混凝上清液经 MBR (停留时间 24 h) 处理 COD 去除率达到 53.3%、色度去除率达到 80%; 膜生物反应器处理出水经纳滤膜系统处理 COD 去除率达到 95.7%, 色度去除率达到 100%. 经过组合工艺处理总体 COD 去除率达到 98.9%、色度去除率达到 100%. 纳滤膜处理系统出水分两部分: 浓缩液与透析液, 浓缩液与透析液的体积比为 1:4, 浓缩液的 COD 与原液相当, 并可被再次混凝沉淀且处理效果等同于原液, 也就是说经过此工艺处理我们解决了膜分离系统中存在的浓缩液处理这一工业化应用中的关键性难题.

参考文献:

- [1] 刘建, 许道铭, 卜玉琳. 化学-生化组合法深度处理印染废水剂[J]. 铀矿冶, 2006, 25(3): 159-162.
- [2] 李雅婕, 王平. 生物技术在印染废水处理工艺中的应用[J]. 工业水处理, 2006, 26(5): 14-18.
- [3] 刘佑泉, 刘云国, 刘佑双. 生化+物化工艺处理针织印染废水工程[J]. 四川环境, 2006, 25(2): 32-34.
- [4] 张国威. “物化-生化”及“生化-物化”工艺在印染废水处理中的选择[J]. 中国环保产业, 2005(8): 19-22.
- [5] 丛利泽, 郑天凌, 谢忠. 微电解/混凝/厌氧膜生物反应器组合工艺处理高浓度垃圾渗滤液[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2006, 45(6): 824-828.
- [6] 胡萃, 黄瑞敏, 林德贤, 等. 膜分离技术在印染废水回用中的应用现状[J]. 江西科学, 2006, 24(4): 186-190.
- [7] 孙翠玲, 焦玉木. 高效生物反应器治理印染废水技术[J]. 环境工程, 2005, 23(5): 37-40.

Treatment of Dyeing Wastewater by Combining Process

CONG Li-ze¹, WANG Hui¹, XIONG Xiao-jing², ZHENG Tian-ling^{1, 2*}

(1. Institute of Applied and Environmental Microbiology, School of Life Sciences, Xiamen University,

2. College of Oceanography and Environmental Science, State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: As a fact, until now dyeing wastewater is very difficult to be treated with traditional technique because of its complicated components. In this article dyeing wastewater was pretreated by chemical coagulation, then treated by combined process of anaerobic membrane bioreactor and reverse osmosis system. After chemical coagulation pretreatment of dyeing wastewater, COD contents and chroma are reduced, and the ability of bio-chemical is improved. In this case, membrane bioreactor can be used to treat these residual COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ effectively. The combination of membrane separation technology and bioreactors has led to a new focus on wastewater treatment. The application of membranes has led to very compact wastewater treatment systems with an excellent effluent quality. The result showed that the COD= 2 500 mg/L and chroma 10 000 in the dyeing wastewater were reduced to 30 mg/L and 0 respectively by this process.

Key words: dyeing wastewater; chemical coagulation; membrane bioreactor; reverse osmosis system