

摘要

随着印染行业的发展,印染废水治理技术的研究已成为国内外环保工作者面临的重点课题之一。本文以活性染料为主的印染废水为研究对象,通过中试实验,针对生物处理方式对废水处理效果、混凝剂种类对废水混凝效果以及不同生物处理方式对后续混凝效果的影响进行了研究。根据研究结果并结合其运行费用,对各工艺进行了对比分析,为同类型废水的处理工艺设计提供了设计参数和借鉴。

不同的生物处理方式对采用活性染料为主的印染废水 COD_{Cr} 、色度的去除效率及废水的出水 pH 值均有较大的影响。本文选取了接触氧化法、水解酸化法、水解酸化—接触氧化法进行了对比实验。结果表明,接触氧化法比水解酸化法对废水的 COD_{Cr} 有更好的去除效果,但对色度的去除却不及水解酸化法。当接触氧化法在水力停留时间为 6h 时, COD_{Cr} 的去除率可以达到 41%, 色度去除率约 10%。而水解酸化法的水力停留时间为 24h 时, COD_{Cr} 的去除率约 18%; 色度去除约为 50%。在相同的水力停留时间下,接触氧化法对废水 pH 值的降低值要大于水解酸化法。水解酸化—接触氧化法结合,通过不同水力停留时间组合的调配,可使得对废水的处理效果介于前两种生化方法之间。

不同种类的混凝剂对以活性染料为主的印染废水混凝效果表明,硫酸铝和聚合氯化铝对色度去除率分别只能达到 29% 和 38%, 去除效果不理想,而硫酸亚铁和有机脱色剂对废水的色度有很好的去除效果,分别能达到 96% 和 99.8%。但在达到色度去除率分别为 96% 和 99.8% 的条件下,硫酸亚铁的用量为有机脱色剂 (WH) 用量的五倍,污泥的产生量约为 2 倍。当在有机脱色剂后再加入 PAC 时,会使形成的絮体变密实,沉降速度加快。针对废水水质情况,本研究采用有机脱色剂与 PAC 相结合进行中试实验。

不同生物处理方式对后续混凝脱色的药剂用量和污泥产生量均有一定程度的减少,但是减少的程度不同,实验结果表明,接触氧化法对减少后继混凝的脱色剂用量和污泥产生量不及水解酸化法,并且废水在水解酸化池中的水力停留时间越长,减少的效果越好。而水解酸化—接触氧化—混凝组合工艺其药剂用量和污泥产生量介于以上两种组合之间。

针对各组合工艺,对其运行费用作了进一步分析对比。结果表明水解酸化—混凝组合工艺,吨水运行费用最少,为 0.82 元,但是该组合工艺和未经生化而直接混凝工艺一样,都难以使出水的主要指标达标。

实验结果表明,以活性染料为主的印染废水处理过程中,在物化处理前使用生物处理能减少药剂的用量和污泥的产生量,但是不同的生物处理方式对药剂用

量和污泥产生量的减少程度不同,且各种组合工艺的运行费用及其相应的出水指标也有一定的差异,综合处理效果和运行费用可知,在实际工程中应根据对废水处理效果的要求和综合运行费用,选择合理经济的处理工艺。

综上所述,在以活性染料为主的同类型印染废水处理设计时可以结合该工程的特点,参考本文的研究结果,提出更为处理效果可靠,且经济、合理、易行的设计方案。

关键词 印染废水 活性染料 水解酸化 接触氧化 混凝

Abstract

At present, with the development of printing and dyeing industry, the research of dyeing wastewater treatment technology has emerged as an important issue incurring highly attention from environmental professionals at home and abroad. Dyeing wastewater that mainly contains activated dyes is chosen as research factor in this thesis. Effects of different biologic processes, different coagulatants and different biochemistry methods are studied by pilot plant studies. Comparing the different processes, in conjunction with the experiment results and the operation expense, this thesis provides some references for the similar wastewater treatment.

Different biologic processes had different treatment results for some factors such as the removal efficiency of COD_{Cr} and chroma and the pH value. Contact oxidation process, hydrolytic acidification process and hydraulic acidification-contact oxidation process were applied to dyeing wastewater treatment in this study. The results showed that contact oxidation process had a good impact on COD_{Cr} removal rate, while hydrolytic acidification process was prior to the former on chroma removal efficiency. When hydraulic retention time (HRT) was 6 hours in contact oxidation process, 41% COD_{Cr} and 10% chroma was removed. While HRT was 24 hours in hydrolytic acidification, 18% COD_{Cr} and 50% chroma were removed. Under the same HRT, pH value dropped more quickly in contact oxidation process than that in hydrolytic acidification process.

Different coagulatants were applied to dyeing wastewater treatment. The results showed that alum and PAC had 29% and 38% chroma removal efficiency respectively, while FS and organic macromole decolorant (WH) had 96% and 100% chroma removal efficiency respectively. But in order to obtain 96% and 100% chroma removal efficiency. The dosage of FS was five times as the dosage of WH and the quantity of sludge produced by FS was 2 times as that of by WH. What's more, PAC added after WH, the sedimentation time was shorten.

Biologic processes reduced differently the dosage of coagulatants according to biologic treatment methods. Results showed that the dosage of coagulatants by contact oxidation process were more than those by hydrolytic acidification, and the HRT of hydrolytic acidification was longer, the more dosage of coagulatants and the quantity of sludge were reduced. The dosage of coagulatants and the quantity of

sludge by hydrolytic acidification- contact oxidation –coagulation process was between hydrolytic acidification–coagulation process and contact oxidation–coagulation process.

The operation expense was also studied. Hydrolytic acidification–coagulation process was only 0.82 yuan/m³. But water parameters couldn't reach the discharge standard by by coagulation method hydrolytic acidification method.

Results showed that using biologic treatment process could reduce the dosage of coagulants and the quantity of sludge. But every method had different treatment efficiency, operation expense and water quality parameters. So in practical projects, all factors must be considered when a reasonable, economic treatment will be chosen.

To sum up, an economic, reasonable and feasible design projects can refer to the results in this thesis based on the project's practical situation.

Key words: hydrolytic acidification, contact oxidation, reactive dyes, dyeing wastewater, coagulation

物理量名称及符号表

COD _{Cr}	化学需氧量（重铬酸钾法），mg/L
BOD ₅	五日生化需氧量，mg/L
DO	溶解氧，mg/L
PAC	聚合氯化铝(s)
AS	硫酸铝(s)
FS	硫酸亚铁(s)
PAM	聚丙烯酰胺(s)
PFS	聚合硫酸铁(l)
SS	总固体悬浮物，mg/L
HRT	水力停留时间，h
WH	有机脱色剂(l)

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：卢开琨

日期：2005年6月15日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华南理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密口，在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：卢开琨

日期：2005年6月15日

导师签名：李瑞敏

日期：2005年6月15日

第一章 绪论

1.1. 纺织印染工业基本情况

纺织印染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。

我国的纺织工业属于传统产业，其高新技术含量相对较低。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。其各类产品价格相对较低，是我国出口最具有竞争优势的产业。目前我国纺织工业在国发经济和世界贸易中具有举足轻重地位。我国的棉纱、棉布、呢绒、丝织品、化纤产品和服装的产量均居世界第一位，是世界上最大的纺织生产大国。随着经济全球化、贸易自由化的加速发展，特别是加入世界贸易组织 WTO 后，我国纺织工业为了适应国际竞争的需要，将加快由纺织大国向纺织强国转变的步伐。

纺织印染行业可分为棉纺印染行业、毛纺染整行业、丝绸印染行业和麻纺印染行业。其中棉纺织行业的纤维加工量占纺织工业纤维加工总量的 85%，其纱、布产品直接影响着棉印染、针织及最终纺织品的发展。

由于棉纺织印染产品量较大，在其发展的过程中又分为棉纺织行业及印染行业。棉纺织行业主要是将棉花纤维经过梳理，纺成纱，再由纱织成布的过程，这种布又称为坯布，一般作为中间产品送至印染厂再加工，也有部分作为最后产品在市场上销售。而棉印染行业则是将坯布加工成各种颜色的印花布和染色布，直接满足广大人民的衣着需要。

棉印染行业主要产品为纯棉产品及棉混纺产品。纯棉产品具有柔软性和吸湿性，而合成纤维具有挺括、耐磨性能，棉混纺织物具有上述二者的优点。纯棉及棉混纺产品，其纺纱和织造工艺一般在纺织厂完成，而印花和染色则在印染厂完成。纯棉及棉混纺产品，根据其织造方法不同，又可分为两大类，即梭织产品和针织产品。

我国的棉印染行业在棉纺织行业发展的基础上，也获得了较大发展。据 2000 年统计，其生产量已达到 160 亿 m，全国平均达 13m/人^{[1]-[3]}。

1.2. 印染废水的现状及其所面临的环境问题

1.2.1. 印染废水的来源

随着工业技术的飞速发展和生产规模的不断扩大，我国的工业废水量日益增多，其中印染废水量约占总废水量的 10%，每年大约有 6~7 亿吨印染废水排入水环境中。由于所加工的纤维原料、产品的品种、加工工艺和加工方式不同，废

水的组成和性质变化很大。常用的纤维原料有棉花、羊毛、蚕丝、麻、涤纶、腈纶、维纶和粘胶纤维等。对于棉织物，采用的加工和染整工艺通常为：退浆、煮炼、漂白、丝光、染色、印花和整理等工序；对于毛织物，其加工和染整工艺为：洗毛、染色、洗泥、缩绒后冲洗，炭化后中和等；丝织物的加工及染整工艺为：煮茧、缫丝、废茧处理、丝绸染整和印花等；亚麻织物的加工和染整工艺为：浸解、洗染、漂白、染整和印花等；苧麻织物的加工和染整工艺为：碱脱胶、酸洗、染整和印花等。印染废水主要来源于印染加工中的漂炼、染色、印花、整理等工序，而且各工序产生成份各异的污水，使得其成份复杂，色度深，碱性强，水量大，并含有毒、有害物质而严重污染环境，因此印染废水的综合治理已成为当前亟需解决的问题之一^[4]。

1.2.2. 印染废水中染料的发色机制及组成

染料的分子结构决定了染料的颜色。例如，一个单独的 $-C=C-$ 在紫外波长处吸收，而在可见光波长处没有吸收，因此是无色的。但是把单独的双键和其他的共轭体系连接起来，成为一个共轭体系，当这个共轭体系长到一定程度时，就变为有色物质。这是因为共轭体系增长时，增加了 π 电子的离域范围、成键轨道与反键轨道的数目，同时减少了激发态与基态的能量差。除了分子中增加共轭双键数目外，在共轭体系上有带孤电子对的原子，如氧、氮等也同样增加 π 电子的离域使分子的激发光波从紫外光向可见光方向移动，成为带色分子。因此染料分子中一般含有诸如 $-C=C-$ 、 $-NO_2$ 、 $-N=N-$ 、 $-N=O$ 、 $=C=O$ 等基团。但是带色分子并不一定是染料，要使一个分子具有染料性质，必须使它和被染的纤维牢固结合。一般认为，带色分子中需含有如 $-SO_3Na$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 等基团，这些酸性或碱性的基团有助于与纤维结合成盐。染料的颜色一般随共轭双键的数目、苯环数目以及分子量的增加而加深^[5]。

1.2.3. 染料分子的生物降解性

在染料分子各种环中，不同性质的取代基对可生物降解有显著影响，一般情况下，推电子基团的引入可提高化合物的可生物降解性，拉电子基团的引入则降低化合物的可生物降解性，推电子基团： $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ ，拉电子基团： $-Cl$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3$ ；脂肪烃化合物比芳香烃化合物容易降解；链烃化合物比环烃容易降解；直链烃比支链烃容易降解；不饱和烃比饱和烃易降解；长链烃比短链烃易降解，如碳链短于9个碳的正烷烃一般情况下难于生物降解；在同一个碳原子上或苯环上取代基数量的增加，一般都会增加生物降解难度；取代基团的大小也影响化合物降解性，大的取代基由于空间位阻作用，阻止酶与化合物的接触，因而生物降解性降低；分子量大的化合物（如高分子有机物）由于

微生物及其酶系很难攻击其结构的敏感键，因而难于发生生物降解^[58]。

1.2.4. 印染废水的特征

染料是染整加工时排出废水中影响最大的物质，不同纤维的织物使用不同的染料。各类印染厂常用染料和化学药剂列于表 1-1^[6]。

表 1-1 各种印染废水的组成

Tab.1-1 Composing of dyeing waste water

染料种类	废水中主要污染成份
直接染料	染料，元明粉，食盐，纯碱，表面活性剂
活性染料	染料，烧碱，磷酸钠，小苏打，元明粉，尿素，表面活性剂，
酸性染料	染料，元明粉，硫酸铵，醋酸，硫酸，表面活性剂
酸性媒介染料	染料，醋酸，元明粉，重铬酸盐，表面活性剂
金属络合染料	染料，硫酸，醋酸钠，硫酸铵，元明粉，表面活性剂
阳离子染料	染料，醋酸钠，纯碱，醋酸铵，表面活性剂
硫化染料	染料，硫化碱，纯碱，元明粉
还原染料	染料，烧碱，保险粉，元明粉，红油
纳夫妥染料	染料，烧碱，盐酸，亚硝酸钠，醋酸钠，表面活性剂
分散性染料	染料，各种载体，保险粉，表面活性剂
涂料	颜料，氨，海藻酸钠，树脂，矿物油

印染加工主要分为前处理（包括烧毛、退浆、煮炼、漂白、丝光等工序）、染色（包括染色、皂洗、水洗工序）、印花和整理四部分。现将各工序不同水质特性分述如下。

1. 前处理废水^[7]

（1）退浆废水

退浆一般是用化学药剂（主要为烧碱）将织物上所带浆料除去。在棉、麻和合成纤维混纺织物的退浆废水中含有淀粉、海藻胶和羧甲基纤维素、聚乙烯醇等各类浆料，另外还有润滑剂、防腐剂等助剂，退浆废水呈碱性，略带黄色，COD_{Cr}和 BOD₅ 值都相当高。虽然其废水量少但污染较重，是印染废水有机物的重要来源。

（2）煮炼废水

煮炼一般采用热碱液和肥皂等表面活性剂去除纤维中的棉蜡、油脂、果胶等杂质。煮炼废水量大，呈强碱性，含碱浓度约 0.3%，废水呈深褐色，BOD₅ 和 COD_{Cr} 均高达每升数千毫克，是污染最严重的一道工序。

（3）漂白废水

漂白是用次氯酸钠、亚氯酸钠、双氧水等氧化剂氧化去除棉、麻纤维上的天

然色素。漂白废水含残余漂白剂，BOD₅ 较低，约 200mg/L。其特点是水量大，污染较轻。

(4) 丝光废水

为提高纤维光泽和对染料的吸收，必须将织物浸透在氢氧化钠浓碱液中进行丝光处理。丝光废水含氢氧化钠 3%~5%。一般可用多效蒸发回收利用，最终排出废水量较少，但碱性仍很强，pH 可达 12~13，BOD₅ 值是整个染整工序中最低的，但仍高于生活污水。

2. 染色废水

废水中污染物主要有染料、助剂、表面活性剂和微量有毒物质。由于不同的纤维原料需用不同的染料、助剂和染色方法，而且染料上染性能、染料浓度、染色设备和规模亦不同，故染色废水性质变化最大，染色废水的特点是水质变化大，色泽深，碱性强，COD_{Cr} 比 BOD₅ 高很多，生化降解性差。

3. 印花废水

水量较大，除印花过程的废水外，还包括印花后的皂洗、水洗废水，污染物浓度较高，其中含有浆料、染料、助剂等，BOD、COD_{Cr} 均较高。

4. 整理废水

整理废水通常含有纤维屑、各种树脂、甲醛和浆料等，虽然其 COD_{Cr} 值较高，但它的废水量很小，对整个废水的水质影响不大。

印染加工各道工序水质特征如表 1-2^[8]。

表 1-2 印染废水的水质特征

Tab.1-2 Characteristics of dyeing waste water

工序	BOD ₅	pH	耗水量	总固体	温度
退浆	高	碱性	小	高	
煮炼	高	强碱性	大	高	高
漂白	低	强碱性	最大	高	
丝光	低	强碱性	中	低	
染色	高	强碱性	大	高	
印花	高	中性至强碱性	大	高	
整理	高	近中性	最小	中	

印染废水的特征：含有残余染料、染色助剂、酸碱以及某些重金属，其中残余染料及助剂构成了废水中有机物的主要成份，并使废水带有特殊的颜色；印染废水的碱性一般较强，一些 pH 值可达 10 以上。

1.2.5. 印染废水的危害

近年来，随着人们生活水平的提高和对美的追求，纺织品的产量和质量都有

了大幅度的提高,染料正朝着抗光解、抗氧化和抗生物降解的方向发展,印染废水色度高、毒性强、水量大、可生化性差,从而使其的治理越来越难,印染废水对环境的污染也越来越严重。其污染物主要是各种纤维材料、浆料、染料、化学助剂、表面活性剂和各类整理剂等。印染废水的危害程度依所含污染物的不同可分为5级,1级最轻微,5级最严重,见表1-3^[9]。

表 1-3 印染废水污染危害程度

Tab.1-3 Harm of dyeing waste water

危害程度	污染种类	污染物
1	一般无机污染物,相对无害	酸、碱、盐、氧化剂
2	中等至高 BOD ₅ 但易生物降解	淀粉浆料、植物油、脂肪、蜡质、可被生物降解表面活性剂、低分子有机酸(甲酸、乙酸)、还原剂(硫化物、亚硫酸盐)
3	染料和聚合物难以生物降解	染料和荧光增白剂、绝大多数纤维及聚合物杂质聚丙烯酸酯浆料、合成高聚物整理剂、硅酮
4	中等 BOD ₅ 难以生物降解	羊毛脂、聚乙烯醇浆料、淀粉醚和脂、无机油、拒生物降解的表面活性剂、阴离子型和非离子型表面活性剂
5	很小 BOD ₅ , 但不能用传统生化法处理	甲醛、N-羟甲基反应物、阳离子缓染剂和柔软剂、有机金属、生化法处理络合物、重金属盐(铬、铜、汞、镉、铋)

印染废水中的偶氮染料能使生物致畸、致癌、致突变。其初步降解后的产物多为联苯胺等一些致癌的芳香类化合物,毒性都较大,如酚类能影响水中各种生物的生长和繁殖,苯对人的神经和血管系统有明显的毒害作用。印染废水若直接排放,其色度高不利于水生植物的光合作用,减少水生动物的食物来源,降低水中的 DO,对水生动物的生长不利,尤其是水中的氮,磷含量高,会使水体富营养化。在印染的过程中,如活性染料染色需要添加大量的硫酸盐作为促染剂,所以印染废水中含有大量的硫酸盐,它在土壤中转化为硫化物,引起植物根部腐烂,使土壤性质恶化。此外,有些染料、固色剂、媒染剂、氧化剂等含有有害重金属离子,它们在自然界中能长期存在,并通过食物链等危及人体健康,如 Cr⁶⁺已被确认能致癌,汞能毒害人的神经系统,使脑部受损。世界上八大公害事件中的水俣病事件就是汞中毒所致,痛痛病事件则是由镉引起的。一般的酸、碱、盐等相对无害,但许多含氮、磷的化合物排放后会使得水体富营养化,藻类疯长,鱼类难以生存^{[10][11]}。

1.3. 活性染料及其应用

活性染料自 1956 年问世以来, 发展迅速。活性染料也称为反应性染料 (Reactive dyes)。活性染料的分子中包含两个部分, 即染料母体 (发色团) 和活性基团 (与纤维发生化学反应的部分), 染料母体和活性基之间通过桥基相连。活性染料母体与酸性染料相似, 带有水溶性基团如磺酸基, 具有良好的水溶性, 决定着染料的颜色性质和应用性能, 如对纤维的扩散性, 易洗性以及染色后的耐晒、耐气候、耐皂洗、沾色等; 活性基团是一种能与纤维素纤维或蛋白质纤维等通过化学反应生成共价键的活性基团, 决定着染料的牢度性能。

活性染料一方面以色泽鲜艳、色谱齐全、应用简便、价格较廉、适应性强、牢度优良而著称, 现已发展成为棉用染料中最重要的染料类别, 已成为世界重点发展和关注的一类染料^[12]。因活性染料中不含有 1994 年德国政府和欧共体法令中所规定的 22 种致癌芳香胺和禁用偶氮染料, 所含重金属和甲醛等化学物质也在“Elo-Text Standard 100”的要求范围之内, 所以属于环保型染料。世界纤维消耗的各类染料中, 无论从消耗的吨位数 (活性染料占 33%), 还是从消耗金额 (活性染料占 43%) 来看, 活性染料均居各类棉用染料之首^[13]。我国 1995 年活性染料产量达到 19458 吨, 总染料总产量的 8%, 并且呈逐年上升的趋势。

活性染料在印染厂的大量使用增加了废水处理的难度, 为提高使活性染料上度率和色牢度, 在生产过程中引入大量的生物较难降解的基团, 如卤代基、硫酸酯等。这些基团的引入不但增加生物的难度, 同时也增加其对生物的毒性。不同基团对微生物产生毒害作用不同, 如三种活性染料的毒性, 活性酸黄 (RAY) > 活性蓝 B (BB) > 活性红 22 (RR22) ^[14]。

1.4. 印染废水处理的研究进展

1.4.1. 物理化学法

(1) 吸附法

吸附法是利用吸附剂如活性炭、硅聚物、高岭土、工业炉渣、吸附树脂、硅藻土等吸附废水中染料的方法。不同的吸附剂对染料吸附有选择性。有报道采用锯木屑经弱酸水解再经焦化后制成吸附剂, 可以用来处理多种染料废水^[15]。此外还有报道采用离子交换纤维作吸附剂, 它具有物理吸附和离子交换多种功能。材料呈纤维状, 比表面积大, 流通阻力小, 交换速度快, 分割性良好, 易于再生, 脱色效果亦很好^[16]。活性炭吸附效果好, 但费用较高。开发高效廉价的吸附剂是吸附法的研究方向。影响吸附的条件有温度 T 、接触时间 t 和 pH 值等。

(2) 超滤法

超滤是利用一定的流体压力推动力和孔径在 20~200A 的半透膜实现高分子

和低分子的分离。超滤过程的本质是一种筛滤过程，膜表面的孔隙大小是主要的控制因素。此法只能处理所含染料分子粒径较大的印染废水。优点是不会产生副作用、可以使水循环使用。缺点是大分子物质容易在滤膜上堆积，造成堵塞^{[17][18]}。

(3) 絮凝沉淀(气浮)法

絮凝沉淀法的关键是絮凝剂。应用于印染废水处理方面的絮凝剂主要是铁盐、铝盐、有机高分子、生物高分子。铁盐絮凝剂絮凝效果不错，但铁离子使用时对设备有强腐蚀性，调制和加药设备必须考虑用耐腐蚀材料。应用最广泛的絮凝剂还是铝盐絮凝剂，主要有硫酸铝、氯化铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硅酸铝类等。BoonHai Tan 等人还采用氯化镁做为混凝剂对印染废水进行实验，得出的效果要好于明矾和聚合氯化铝的处理效果^[19]。但由于近年来活性染料的大量使用，水质复杂，铝盐对此种废水不能达到很好的脱色效果，而近年来研制出的有机高分子絮凝剂对以活性染料为主的废水脱色效果好，适应的 pH 值范围广等优点而广泛应用^[20]。本中试实验采用的絮凝剂为高分子有机脱色剂。

(4) 电化学法

电化学法是废水处理中的电解质在直流电的作用下发生电化学反应的过程。废水中的污染物在阳极被氧化，在阴极被还原，或者与电极反应产物作用，转化为无害成份被分离除去。它是一种简单、经济、有效的方法。在电解时使用可溶性阳极(铁、铝等)，使其产生 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子，经水解聚合成絮凝剂，絮体由阴极产生的 H_2 浮上，此法属于电气浮法。还可在阴极通以氧气或空气，电解生成的过氧化氢与阳极溶解的 Fe^{2+} 进行随后化学反应，现场生成羟基自由基(Fenton 试剂)，也可达到去除印染废水中 BOD、 COD_{Cr} 、色度的效果。如郑曦等人^[21]采用电化学法产生的 Fenton 试剂处理工业染料废水(含有苯胺类、蒽醌类有机生色基团)， COD_{Cr} 去除率达 85% 以上，在各波长上的吸光度的消减可达 100%。

(5) 微电解法

电化学作用铁屑闪电解法的基本原理是利用铁屑中的铁和碳(或加入的惰性电极)组份构成微小原电池的正极和负极，以充入的污水为电解质溶液，发生氧化—还原反应，形成电池。新生态的电极产物活性极高，能与废水中的有机污染物发生氧化还原反应，使其结构、形态发生变化，完成由难处理到易处理、由有色到无色的转变。电极反应生成的产物具有很高的化学还原活性。在偏酸性废水中，电极反应产生的新生态 H 能与染料等有机物和无机物组份发生氧化还原反应，能够使染料的发色基团破坏甚至断链，从而达到脱色目的。铁离子的絮凝作用在铁屑闪电解过程中，阳极上溶出 Fe^{2+} 能将废水中的染料粒子等胶凝在一起，形成以 Fe^{2+} 为胶凝中心的絮凝体，捕集、挟裹和吸附悬浮的胶体共沉。另外， Fe^{2+} 经石灰乳中和及曝气后，生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是胶体凝聚剂，它的吸附能力高于

一般药剂水解法得到的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的吸附凝聚能力。这样，废水中原有的 SS 以及通过电解产生的不溶物和构成色度的不溶性染料均可被其吸附凝聚^[22]。

(6) 化学氧化法

化学氧化法是利用臭氧、氯及其含氧化合物等氧化剂将染料的发色基团氧化破坏而脱色，常采用组合氧化与催化氧化法。作为纺织工业废水处理应用的氧化剂但最受欢迎的是臭氧氧化剂。研究表明：臭氧能迅速而广泛地氧化分解水中的大部分有机物，在低剂量，短时间内可使水的紫外吸光度有较大的降低。就纺织工业废水处理而言，臭氧对水中的色度去除效果相当明显，其去除率为 70%~80%。近年来国内外还进行了 $\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}_2$ 混合氧化处理的研究、湿空气催化氧化法研究、超临界氧化法研究等，取得了很好的效果^[23]。

(7) 光催化氧化法

光催化氧化法效果好、无二次污染，是一种很有前途的印染废水脱色新方法。光催化氧化采用的催化剂一般为金属氧化物，如 TiO_2 、 ZnO—CuO 等，利用紫外光 (UV) 来激发。该技术具有低能耗，易操作，无二次污染，可完全矿化有机物等突出的优点，但也存在着反应时间长，费用高，催化剂效率低且不易回收，UV 灯的寿命较短和效率较低的缺点^[24]。纳米 TiO_2 具有湿敏、气敏、催化和光电等性能，可应用于光分解水和光降解有机物^[25]，目前国内外研究的催化剂向纳米技术方向发展。美国佛罗里达大学的 W.Z.TANG 教授用 UV/ TiO_2 光催化氧化法对水溶液中的染料进行脱色试验，取得了很好的脱色效果，并发现 pH 在 3~11 之间增加时氧化速率加快^[26]。在光催化的反应过程中，还发现随着反应的进行，BOD 值会增加，提高了废水的可生化性^[27]。光催化氧化法由于条件要求比较高，目前还没有大规模用于工程上。

1.4.2. 生物处理法

(1) 厌氧好氧处理技术

生化处理法包括好氧法和厌氧法。处理印染废水的好氧法常见的有活性污泥法、氧化沟法、生物塘法、接触氧化法、射流曝气法等。纯氧曝气生物处理在国外应用较多，由于氧转移效率高，混合液污泥浓度 (MLSS) 高，因此可提高去除有机物及脱色能力。如德国的 UNOX 系统，MLSS 为 5~8g/L，BOD 负荷为 $0.53\text{kg}/(\text{d} \cdot \text{m}^3)$ 。纯氧曝气可维持大泥龄、高负荷，因此可提高去除有机物及脱色能力。其缺点是装置复杂、运转管理麻烦；若原水中混入大量烃类物，则可能引起爆炸；有机物代谢产生的 CO_2 重新溶入系统，使废水 pH 值下降^[28]。接触氧化法目前国内外除开发提高氧的利用率，减少能耗技术外，还在填料方面开发挂膜量大的亲水性填料，如日本千代田 Biofiner 废水处理装置采用网状结构聚丙烯无纺布作填料的生物接触氧化法，可使微生物附着量达 9g/L，BOD 负荷达

2.4kg/(d·m³)^[29]。

处理印染废水的厌氧法常见的有水解酸化法、三相生物流化床法、厌氧生物滤池法等。厌氧法对含有偶氮基、蒽醌基、三苯甲烷基的染料均可降解^{[30][31]}。近年来,由于难生化降解的新型染料和助剂进入印染废水中,其生化性大为降低,色度增加。对难降解的染料废水, A/O 法及以生物吸附法为基础的 A/B 法, 均可取得较好的脱色效果。在传统生化工艺基础上, 新的厌氧-好氧工艺处理印染废水屡有报道。肖羽堂等^[32]采用缺氧—二级好氧(A/O₂)工艺处理后的出水 COD_{Cr}、色度和 SS 去除率分别高达 97.0%、96.0%、98.5%。

三相生物流化床处理染料废水国内外都有工程实例, 研究目标着眼于使用轻质生物载体以减少能耗。日本试验用粉末活性炭胶结涂布聚丙烯醇作载体, 效果较好。厌氧生物滤池(AF)近年来出现一些变型, 如厌氧污泥床-滤层反应器、变速厌氧/缺氧生物滤池等。AF 的优点是运行稳定、启动快、反应器内污泥产率低。而且很适宜于处理间隙排放的废水, 进水暂停 1~3 天, 系统性能不受影响。但是 AF 的性能高、价格低的新型填料尚待开发。

有研究提出以厌氧 UASB 和生物接触氧化为主体来处理偶氮染料废水, 其出水经过吸附处理后清澈透明, COD_{Cr}、SS、色度均达到国家排放标准^[33]。近年来 SBR(*Sequencing Batch Reactor*)工艺处理难降解印染废水也有报道^{[34][35][36]}。在进水 COD_{Cr}600~1000mg/L, BOD₅130~300mg/L, 色度 400~2000 倍时去除率分别达 80%~90%, 85%和 90%^[37]。在提高生物方法脱色率方面, 近年来着眼于培养新菌种, 发现假单胞细菌、浮游球衣菌、节杆菌、枯草菌、氧化酵母菌等微生物对偶氮染料脱色降解有相当的效果。例如, 印度一家研究院研究发现^[40], 从印染厂土壤中提取出来的假单胞菌属对染料有较好的生物降解效果, 在 pH 为 7.45~10.6 及常温曝气条件下, 脱色率可达 81%。一般印染废水温度都比较高, 但对于兼性菌和厌氧菌来说, 温度达到 60℃时还保持活性, 并不影响其生物脱色性能。如在厌氧 50℃水温条件下, 色度去除率可达 70%以上^[39]。

(2) 微生物絮凝剂

微生物絮凝剂是天然高分子絮凝剂中的重要种类, 具有高效、无毒、易于生物降解等独特的优点, 其主要化学成份为多糖、蛋白质。自 Butterfield 从活性污泥中筛选到能产生絮凝剂的菌株以来, 已经筛选到了许多产生絮凝剂菌。产生絮凝剂菌分布比较广泛, 种类也较多, 有霉菌、酵母菌、放线菌、细菌等, 多达 17 个种类以上。研究者采用不同的培养条件、分离到许多产絮凝剂菌, 目前报道的一些菌属如下: ①革兰氏阳性菌(红平红球菌属:*Rhodococcus erythroplis*、*Genera rhodococcus* 诺卡氏菌属: *Nocardia restrirea*、*Nocardia calcar-rca*、*Nocardia rhodnii*、*Nocardia amarae* 棒状杆菌属: *Genera corynebacterium*), ②革兰氏阴性菌(协腹产碱杆菌: *Alca ligenes latusKT201*; *Alcaligenes cupidus*), ③其它(酱

油曲霉：*Aspergillus sojae*AJ7002、*Aspergillus sojae*AJ7360、*Aspergillus sojae*AJ7184、假单胞菌属：*Pseudomonas sp.*、土壤杆菌属：*Agrobacterium sp.*、厄氏菌属：*Oerskoviasp.*、芽孢杆菌属：*Bacillus sp.* PY-90、不动细菌属：*Acinetobacter sp.*、暗色孢属：*Dematiaceae sp.*、拟青霉属：*Paecilomyces sp.*)^{[41][42][14]}。20世纪70年代初，国外就对微生物絮凝剂进行了研究，且有多种牌号的微生物絮凝剂粉末制品和生物活液销售。微生物絮凝剂能用以废水处理、快速清除下水道淤塞和解决污泥膨胀问题。

微生物絮凝剂是一类由微生物产生的絮凝代谢产物。按利用微生物的不同部分，微生物絮凝剂可分为直接利用微生物细胞的絮凝剂、从微生物细胞提取的絮凝剂以及微生物细胞代谢产生的絮凝剂。按产微生物絮凝剂的菌株情况，微生物絮凝剂又可分为纯种菌株及其产生的微生物絮凝剂，国内研究的多属此类；混合菌株及其产生的微生物絮凝剂；基因复合型菌株，不仅具有絮凝的功效且有降解污染物质的能力。在微生物脱色絮凝剂方面，近年来开发了锌螯聚电解质——聚集剂 ZB-II、ZB-III 及 Celfloc-3915 等高效混凝剂。黄民生等^[38]用 GCI 培养基从某污泥中分离出高絮凝活性的微生物，所研制出的微生物絮凝剂在 CaO 的助凝作用下，对碱性染料的 COD_{Cr} 去除率达 70%左右，对色度的去除率达 92%。

目前微生物絮凝剂的研究大多处于菌种的筛选阶段，且成本较高，要从实验室研究阶段转化到大规模工业化生产，并在实际工程上应用还须对微生物絮凝剂进行深入的研究。今后的研究方向为：筛选高产菌株、降低培养基成本、优化培养条件；微生物絮凝剂结构和理化性质的测定，将现代测试方法引入微生物絮凝剂检测中；絮凝机理的深入研究；利用基因和生物工程技术提高微生物絮凝剂的性能；复合絮凝剂的研究，将微生物絮凝剂与传统的其他絮凝剂复合，研究复合后的絮凝作用机理和絮凝效果等；同时还要进行微生物絮凝剂的应用研究，对工业化生产条件进行优化^[43]。

1.4.3. 生物和物理化学组合法

染料废水的脱色处理，由于经济、技术等方面的原因采用单一方法往往不能达到处理要求。此外，染料废水处理除色度外还包括 SS、COD_{Cr}、BOD 等多项指标要求。因此，采用组合方法是完全必要的。典型的组合工艺流程主要有：

- (1) 废水→中和调节→好氧生化→混凝沉淀→过滤→吸附→出水
- (2) 废水→中和调节→厌氧生化→好氧生化→混凝沉淀(化学氧化)→过滤→出水
- (3) 废水→中和调节→混凝沉淀→好氧生化→出水

其中，厌氧生化方法有升流式厌氧颗粒污泥膨胀床(UASB)法、厌氧过滤器(AF)法、厌氧接触法等；好氧生化方法有氧化沟法、传统曝气法、生物接触氧化法、射流曝气法、塔式生物滤池法、曝气生物滤池法等；吸附法使用的吸附剂有

活性炭、高岭土、工业炉渣等；化学氧化法有 NaClO 法、O₃ 法、O₃-H₂O₂ 法、Fe²⁺-H₂O₂ 法、催化氧化法等；电解法使用的电极有石墨电极、钛电极、铁电极、活性炭纤维电极等；混凝法使用的混凝剂有 Al₂(SO₄)₃、PAC、PFS、Mg(OH)₂、FeSO₄+Ca(OH)₂、阳离子高分子混凝剂(如 MG、ZB-、长烷基氯化胺类)等。

1.5. 研究趋势

印染废水属高浓度、有毒有害、难降解的有机废水，含有残余染料、染色助剂、酸碱以及某些重金属，其中残余染料及助剂构成了废水中有机物的主要成份，并使废水带有特殊的颜色，因此，如何使印染废水脱色成为当前待处理的重要问题，脱色方法的研究也成为印染废水处理的重要课题。

大量的试验和实践证明，生物处理法在去除有机物方面有效果好、费用低的优越性，但是对色度的去除却不够理想；物理和化学处理法在脱色方面有快速、高效的优点，但对有机物的去除一般不是效率很低，就是费用昂贵。因此，对于印染废水要使处理后的出水达到规定的排放标准，很难用单项处理方法彻底解决问题，因此，组合式工艺处理法有逐渐被普遍采用的趋势。

从国内外报道可知，印染废水处理的研究趋势一是研制高效廉价的脱色剂（包括微生物絮凝剂），二是臭氧处理相结合的各种技术，以及光催化氧化技术，三是低能耗、低运行费用的生物处理与物化处理相结合工艺的研究。

1.6. 研究课题的来源

本研究课题为生化处理、物化处理以及两者组合工艺的研究，为企业委托技术研究项目。该企业位于东江河畔，废水排放要求甚高。企业以棉纤维染色为主要业务。在染色过程中使用的主要是活性染料，其废水处理采用的是直接加有机脱色剂进行脱色处理。但在废水处理过程中发现，只用直接物化工艺，除了出水 COD_{Cr}、pH 等水质指标达不到排放标准，污泥量大外，最重要的是脱色剂的投加大，废水处理成本高。因此，受其委托进行技术研究。

1.7. 本课题研究的目的是

由于活性染料的品种齐全和在染色过程中的优点，使活性染料在印染、皮革等染色工艺上大量使用。本课题研究的目的是：研究适合以活性染料为主的印染废水的处理工艺，使这种工艺能有效的去除废水中色度、有机物等污染物，与现行的工艺相比能降低废水的运行成本。为废水处理工程的改造提供经济、合理、易行的方案。

1.8. 本课题研究的内容

本实验研究内容以活性染料为主的印染废水为处理对象,以现场中试的方式进行实验。

(1) 研究不同的生化方式对印染废水处理的效果并进行工艺参数及处理效果的分析;

(2) 研究不同的混凝剂对印染废水混凝处理的效果并进行工艺参数及处理效果的分析,并对混凝剂进行筛选,选取合适的混凝剂用于中试实验;

(3) 研究不同生化方式对后继混凝脱色的影响并进行工艺参数及处理效果的分析;

(4) 对各废水处理工艺的运行费用进行经济分析。

第二章 中试实验条件与实验方法

2.1. 废水来源及水质

本中试实验在惠州某大型针织印染厂废水处理站进行,本实验所采用的水样来源于此印染厂大型废水调节池,该印染厂主要以染棉纤维为主,其印花和染色工艺见图 2-1

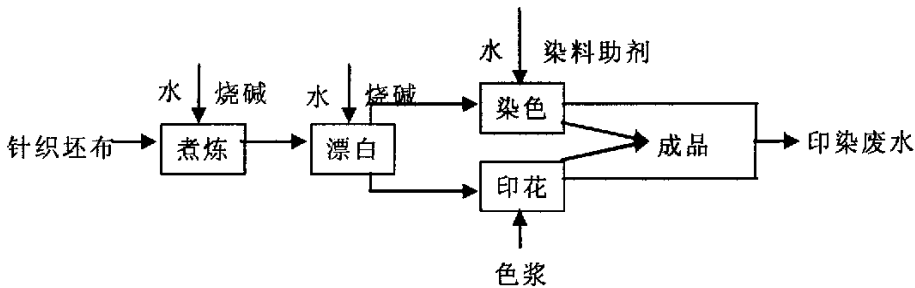


图 2-1 棉纤维产品的印花和染色工艺

Fig.2-1 Printing and dyeing technics of cotton fibre

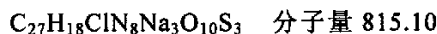
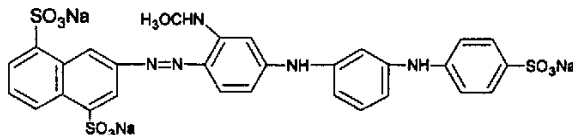
废水的水质见表 2-1

表 2-1 废水的水质

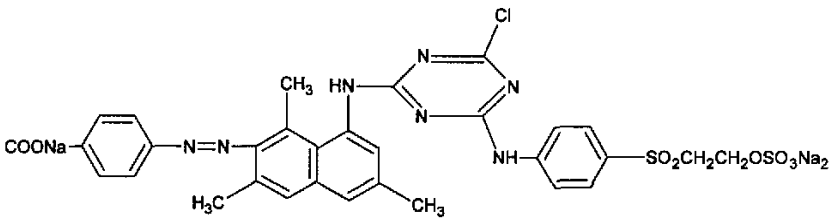
Tab.2-1 water quality of waste water

水质	pH	COD _{Cr} (mg/L)	色度(倍)	SS(mg/L)	NH ₃ -N(mg/L)	S ²⁻ (mg/L)
水样	10.0~10.3	200~250	400~500	50~130	9.0	≤0.5

本厂所使用的染料是以活性染料为主,偶尔使用硫化染料,用量不超过总量的 5%。所以本实验的水样主要是以活性染料为主的印染废水。该印染厂使用的活性染料主要为活性黄 K-RN、活性红 3BSN 和活性艳蓝 M-B 等,分子结构如图 2-2 所示^[44]。此三种活性染料前两种有单偶氮类,后一种为蒽醌类。从图中可知,活性染料的环上引入的活性基团基本上是拉电子基团,且其中一些活性基团的较大,这些都降低了活性染料的生物降解性。

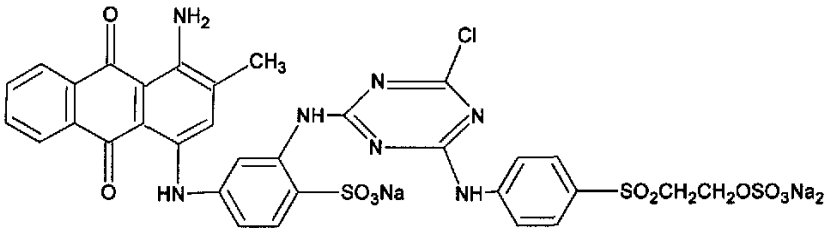


(a) 活性黄 K-RN 分子结构



$C_{28}H_{18}N_7Na_4ClO_{15}S_4$ 分子量 947.88

(b) 活性红 3BSN



$C_{31}H_{21}ClN_7Na_3O_{14}S_4$ 分子量 948.22

(c) 活性艳蓝 M-BR

图 2-2 活性染料分子结构

Fig.2-2 Molecular structure of reactive dye

从表 2-1 中可以看出本厂印染废水的水质 pH 值较高, COD_{Cr} 并不是很高, 含有少量的悬浮物。氨氮和硫离子含量低于国家排放标准。

2.2. 中试反应装置及实验流程

2.2.1. 生物反应池

本实验中采用推流式的池体作为中试生物反应池单元。按中试实验要求和现场实验条件允许, 该反应池的设计参数为: 设计水量 $1.25m^3/h$, 水力停留时间为 24h。进水水量经过转子流量计, 由阀门控制。池体采用钢筋混凝土结构, 在调节池中安有溢流管, 防止提升泵提升废水量过大从池体上溢流出来。生物膜载体一填料是生化法工艺的核心部分, 它直接影响着处理效果、充氧性能、基建投资、运行周期和费用。本实验填料采用的是组合双环填料, 它是有塑料环为依托作为骨架, 负载着维纶丝, 维纶丝紧固在塑料环上在污水体中丝束分散均匀, 易生膜、换膜, 耐冲击负荷。其安装如图 2-3。



图 2-3 组合填料的安装图

Fig.2-3 Picture of combinatorial padding installation

生物反应池可作为水解酸化池，也可作为接触氧化池，根据实验所需条件的不同通过气管中的阀门来控制。在生物反应池中安装穿孔曝气管，曝气管离池底约 10cm，为使得在整个截面上曝气均匀，采用气孔均布的布气系统。穿孔管开二排交错向下与垂直方向成 45 度角的孔，直径 5mm，孔距 100mm，穿孔管直径为 DN25。生物反应池的实物图和示意图如 2-4、2-5 所示。

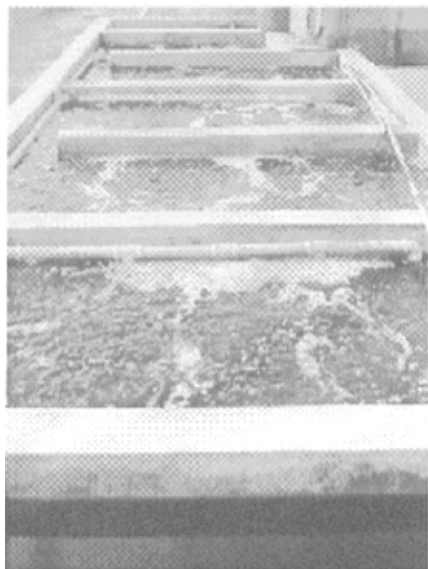


图 2-4 生物反应池实物图

Fig.2-4 Picture of biological treatment

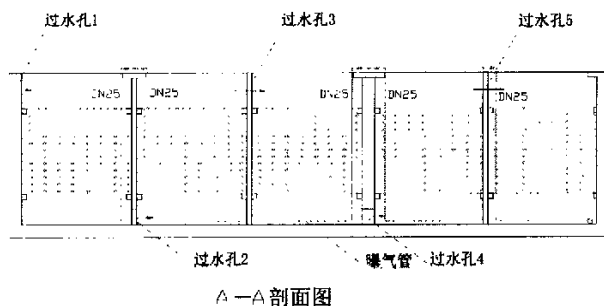


图 2-5 生物反应池示意图

Fig.2-5 Schematic of biological treatment

2.2.2. 混凝反应沉淀池

混凝反应沉淀实验采用搅拌反应池和多斗式静压排泥平流沉淀池。池体采用钢筋混凝土结构，当流量为 $1.25\text{m}^3/\text{h}$ 时，反应时间为 20min，水力负荷为 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。加药罐的体积为 200L 三个，分别装高分子有机脱色剂，聚合氯化铝和聚丙烯酰胺 (PAM)。有机脱色剂和聚合氯化铝采用泵前加药的方式，投药量通过阀门和转子流量计控制。混凝反应池中安装两台搅拌机，通过变频调节器调节搅拌机的转速，一台为 80r/min，另一台为 40r/min。示意图如图 2-6 所示。

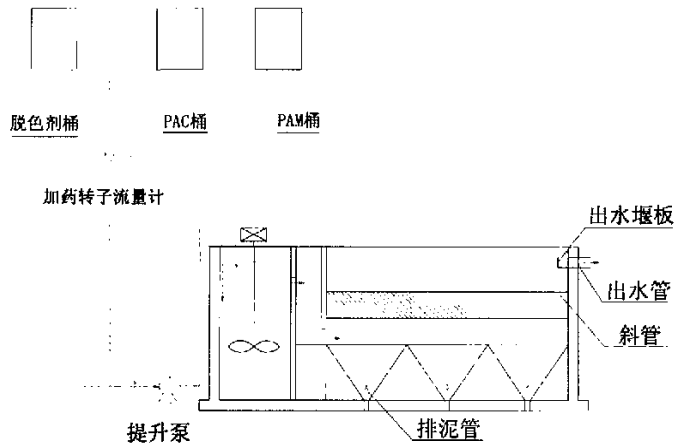


图 2-6 混凝反应沉淀池示意图

Fig.2-6 Schematic of coagulation reaction and deposit pool

废水在泵前与脱色剂和聚合氯化铝混合经过在提升泵叶片搅拌进入反应池。混凝反应池分为两格，第一格进行混凝反应，并向池中加入 PAM，通过阀门控制加药量，安装的搅拌机转速为 80r/min，第二格进行絮凝反应，安装的搅拌机转速为 40r/min，促进絮体的凝聚。水流通过导流板后，自下而上流过斜管。絮体沉降到斜管壁上，水流则通过堰板溢出，最终离开反应沉淀池。絮体在斜管壁上积累，依靠重力滑落到沉淀池污泥斗中。污泥斗的倾斜角度为 60° ，共三个。污泥通过阀门和水压定期排放，直到泥水不再浑浊为止。且定期冲洗斜管。

2.3. 采用的组合工艺及实验装置组合

本中试实验采用的生物与物化组合工艺为：

1. 水解酸化—混凝脱色
2. 水解酸化—接触氧化—混凝脱色
3. 接触氧化—混凝脱色

生物反应池可根据条件不同通过气管阀门开闭改为接触氧化池和水解酸化池，实验中废水处理采用中试规模。各单元的运行参数在不同阶段根据二级提升泵出口阀门调节水量来改变。

以活性染料为主的印染废水从工厂的大调节池的入水口处用泵抽到中试的调节池中。然后根据水流的自流流到生物反应池中，在生物反应池中单个池体与池体之间采用上下开孔的方式，使废水与池中挂在组合填料上的微生物膜充分接触，通过生物膜的微生物代谢去除废水中的部分污染物。最后流到集水井中，通过泵抽到反应池中，在泵前的管中加入脱色剂和聚合氯化铝，通过转子流量计来调节脱色剂和聚合氯化铝的加入量，脱色剂和聚合氯化铝与废水经过泵中，在水

泵叶片的搅拌下充合混合。在反应池的第一格中加入助凝剂 PAM。通过 80r/min 的搅拌机搅拌混凝反应，然后流过 40r/min 的搅拌机缓慢搅拌，形成比较大而密实的絮体，带有絮体的废水通过沉淀池，进行泥水分离，上清液溢过堰板流出。絮体成为污泥，沉入泥斗里，定期排出沉淀池。各工艺单元之间设取样口。实验装置的示意图如 2-7 所示。

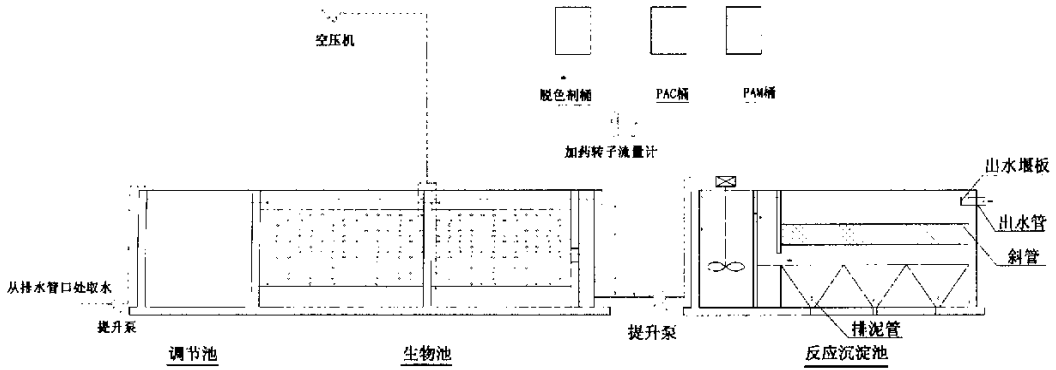


图 2-7 全流程处理工艺示意图

Fig.2-7 Schematic of experiment system

第三章 印染废水生物处理实验

印染废水生物处理主要是厌氧、好氧法。随着各种新型染料的研制和开发,产生各种好氧或厌氧微生物难降解的高分子染料,以及各厂的印染工艺及采用纤维种类和加工工艺都有所不同,废水水质有较大变化。因此,生物处理技术对不同的水质的处理效果会有所不同^{[45]-[48]}。本章以主要为活性染料的印染废水为实验对象,分别对废水进行好氧生物处理,厌氧(水解酸化)-好氧生物处理以及厌氧(水解酸化)处理,研究各生物对以活性染料为主的印染废水处理的效果。

3.1. 实验仪器与方法

3.1.1. 实验仪器

- (1) XJ-I 型 COD_{Cr} 消解装置
- (2) 紫外可见分光光度计 UV2000
- (3) PHS-3C 型精密 pH 计和笔式 pH 计
- (4) 溶解氧仪
- (5) 温度计
- (6) 电子显微镜

3.1.2. 实验分析方法

水质分析主要在所在地废水处理站的水质分析实验室进行,取样后进行测定。本实验中用到的水质分析指标有 COD_{Cr}、氨氮、pH 值、色度、硫离子和温度。水质指标的测定方法主要如表 3-1 所示。详细测定步骤均参照《水和废水监测分析方法》(第四版)进行。

表 3-1 水质分析指标与测定方法

Tab.3-1 The index of water quality and analysis method

项目	COD _{Cr}	氨氮	pH	色度	硫离子	DO	温度
测定方法	快速密闭催化消解法	纳氏试剂光度法	电极法	稀释倍数法	碘量法	溶解氧仪	温度计

3.2. 实验内容

生物反应池实验过程分为四个阶段。

第一阶段为挂膜，时间为 2004 年 11 月开时，向生物反应池中加入生活和工业废水处理过程中产生的好氧污泥。采用闷曝的方式，气水比为 8: 1，每天加入 5kg 的面粉，早晚均匀的加入池中。闷曝 3 天后，每天停止曝气一小时，抽出一定量的上清液，抽入等量的印染废水。10 天后采用连续进、出水方式，停止加入面粉，水量逐渐增加。挂膜期间虽在冬季，但印染废水水温较高，进入调节池后，水温仍保持在 25℃左右，这为加速挂膜提供了温度条件。进水 60 天后，肉眼可见组合填料上面挂上一层厚厚的生物膜，生物膜颜色逐渐加深，由褐色绒状变为黑色生物膜，表面吸附一些染料为微红色，经剥离后，显微镜下观察发现，生物膜中有大量的的丝状微生物，以及钟虫、变形虫等。同时出水水质也较为稳定。至此挂膜完成。

第二阶段为接触好氧阶段，采用改变进水负荷来改变废水在接触好氧中的停留时间，每个不同进水负荷量运行 7~8 天，同时检测进出水各项指标。

第三阶段为水解酸化—接触好氧阶段，在运行过程中通过阀门关闭前面三格生物反应池中的气管，改为水解酸化池。在这个转变过程中，经过 10 天，生物膜从好氧生物膜转变成厌氧生物膜，一些好氧微生物逐渐脱落到废水中，生物膜慢慢适应厌氧环境。通过改变进水负荷来确定水力停留时间对以活性染料为主的印染废水中各项污染物的去除效果，同时检测各项水质指标。

第四阶段为水解酸化阶段，在运行过程中关闭所有气管的阀门。整个生物反应池都变为水解酸化池。经过 10 天，接触好氧池中的生物膜从好氧生物膜转变成厌氧生物膜。在运行过程中通过改变进水负荷来确定水力停留时间对以活性染料为主的印染废水中各项污染物的去除效果，同时检测各项水质指标。

3.3. 实验结果与分析

3.3.1. 第一阶段为挂膜（即接触氧化池的启动）

向池中投入 6 吨左右的含水率为 98% 的接种污泥，该污泥取自广州某大型生活污水和工业废水处理厂的好氧活性污泥。污泥活性较好，有利于快速培养适应以活性染料为主的印染废水。当接种污泥均匀地投入到生物反应池中（五格），开始闷曝 3 天后，每天停止曝气一小时，抽出一定量的上清液，抽入等量的印染废水。在闷曝的过程中，一些无活性的污泥浮在水面上，粘附在一些气泡中。一些有活性的污染随着气体和废水一起搅动，在搅动过程中，活性污染被组合填料的维纶丝所截住，并吸附在上面。7 天后填料表面覆盖了一薄层棕褐色连续膜状物。10 天后采用连续进、出水方式，停止加入面粉，水量逐渐增加到 1.25m³/h。这时各池的生物膜均有不同程度的增厚，膜色也逐渐加深。

对于生物膜的生长问题，法国 Capdeville 教授等人^[49]于 1990 年左右对此过程

进行了详细划分。Capdeville等人认为生物膜整个增长过程由适应期、对数期、线性增长阶段、减速增长期、生物膜稳定期、脱落期六个阶段组成。其主要是针对附着在颗粒如陶粒生物膜增长过程，对于本实验中采用的组合填料，生物膜这六个增长过程并不明显。

接种污泥加入到生化池中，开始逐渐适应生存环境，并在载体表面逐渐形成小的、分散的微生物菌落。这过程中是微生物在经历不可逆固着过程后，加入的菌种被维纶丝所截住，并通过菌胶团所分泌的物质吸附在维纶丝上。这时期的挂膜情况如图3-1所示，这时所形成的生物膜正处于适应阶段，生物膜颜色与所加入菌种的颜色相差不大。这一阶段的持续时间取决于进水底物浓度以及载体表面特性。在接触氧化池启动运行的开始阶段，由于接种污泥的微生物要适应废水环境，所以观察到的组合填料上的生物相比较单一，数量也不多。

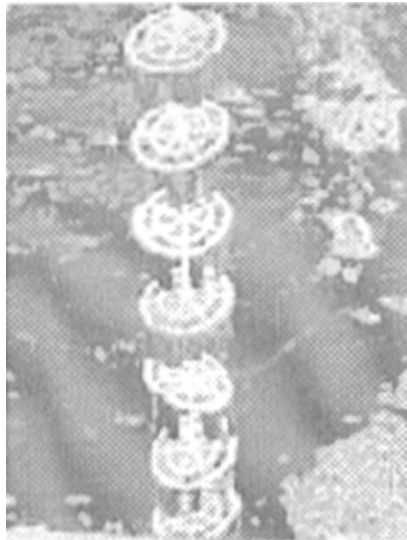


图3-1 10天后微生物膜的情况

Fig.3-1 State of animalcule film after 10 days

经过10d曝气后，在适应期形成的分散菌落开始迅速增长，逐渐覆盖载体表面。在此阶段由于有机物、溶解氧及其它营养物的供给超过了消耗的需要，固着微生物以最大速度在载体表面增长，微生物膜厚增加，如图3-2所示，挂膜20d生物膜生长情况。这时期我们通常可观察到如下现象：底物浓度迅速降低，即污染物降解速率很高，大量的溶解氧被消耗，在此阶段后期，供氧水平往往成为底物进一步去除的限制性因素，生物膜量显著增加，在显微镜观察到的生物膜主要由细菌等活性微生物组成。



图3-2 20天后微生物膜的情况

Fig.3-2 State of animalcule film after 20 days

挂膜40d, 生物膜基本达到稳定期, 生物膜在载体表面形成了完整的生物膜三维结构。生物膜反应池的出水底物浓度基本达到其稳定值, 这意味着生物膜去除底物的能力亦趋向于最大。生物膜新生细胞与由于各种物理力所造成的生物膜损失达到平衡。在此阶段, 生物膜相及液相均已达到稳定状态。在实际生物膜反应池运行中, 生物膜稳定期的维持一直被认为是过程稳定性的必要保证。如图3-3所示, 这时的生物膜颜色与印染废水的颜色差不多, 吸附废水中大量的染料, 膜也加厚, 且膜的粘度也加大。此时生物膜中占优势的原生动物以固着纤毛虫为主。通过电子显微镜可以发现大量钟虫等微生物。

生物膜进入稳定运行期后, 生物膜量还继续增加, 厚度继续增厚。但生物膜量的增加并没有使底物去除提高, 增加的生物量在生物代谢角度看应不具有生物活性。基于此, 很多学者提出生物膜的生物量可以按照生物活性划分为两类, 即活性生物量, 主要负责降解进水底物, 它处于新生菌落及已经存在菌落的表面和边线部分, 而非活性物质代表在底物降解过程中不再起任何作用的生物膜量, 这些非活性生物量主要集中在菌落内部。显然生物膜总量为活性生物量和非活性生物量之和。从目前的研究结果看, 导致非活性物质在生物膜积累的主要原因有: 可剩余有效载体表面饱和; 随着生物膜中细菌密度的增长, 禁錘作用变得较为明显, 另外有毒或抑制性产物的积累, 使部分活性生物量受抑制或丧失了其生理活性^[49]。此时通过显微镜观察生物膜还发现有大量的轮虫、线虫等后生动物, 并且活性很好。表明此时系统运行较前面更加稳定, 系统的处理效果很好。

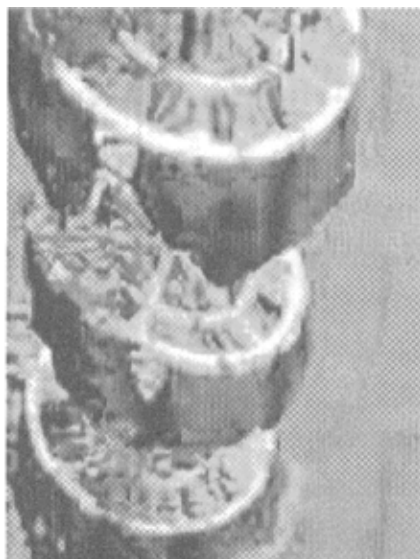


图3-3 40d后微生物膜的情况

Fig.3-3 State of animalcule film after 40 days

在接触氧化池启动运行的过程的后期，其中一格由曝气量过大，水中的溶解氧过高，造成生物膜结构疏松，在水力剪切力和气体搅拌下，造成一些生物膜的轻微脱落，但曝气过小的曝气量也会使生物膜内部厌氧区域厚度增加，导致结构疏松。所以在接触氧化池启动和运行过程中必需保持一定的曝气量，不宜过大也不宜过小^[50]。

根据上面对生物膜增长规律的分析，从底物去除的角度来看，我们可以得到如下几点重要结论：在接触氧化池运行到生物膜适合期后期，这时生物膜一般很薄，在1mm以内；运行到生物膜稳定期时，活性生物量达到其最大值，此时在生物膜反应池中生物膜相和液相达到稳定状态，这时的生物膜厚可达到1mm以上。

对于具有生物膜的反应器来讲，无论是生物膜量还是生物膜厚度都只能反映附着生长微生物的生物量的多少，而不能反映其活性，因此需借助于其他指标来评判悬浮生长与附着生长微生物的活性。反映微生物活性的参数指标有比基质耗氧速率(SOUR)、脱氢酶活性、三磷酸腺苷(ATP)含量、水解酶活性、氧化还原酶活性和蛋白质含量等，而以比基质耗氧速率(SOUR)、脱氢酶活性和三磷酸腺苷(ATP)含量在污水处理领域中应用最广泛。本研究中由于所在厂方实验室条件不足，并没有从事这方面的实验，只能从宏观上观察微生物膜的生长情况。

本实验在曝气的过程中要保持出水中的溶解氧(DO)在4mg/L左右。因为对于好氧生物膜接触氧化池来说，起净化作用的主要是专性好氧微生物及兼性微生物，它们生长在氧化还原电位较高的有氧环境中。为使反应池内有足够的溶解氧供好氧微生物所需，必须设法从外部供给氧气。本试验采用的是从接触氧化池底部布气，生物膜受上升气流的强烈搅拌加速更新，保持较高的活性。在系统运行

过程中如果溶解氧不足，轻则好氧微生物的活性受到影响，新陈代谢能力降低，重则微生物的生长规律遭到影响甚至被破坏。此时，对溶解氧要求较低的微生物将滋生繁殖，正常的生化反应将会受到影响，污水中的有机物的氧化不能彻底进行，出水中有机物浓度将升高，接触氧化池处理效果下降。如溶解氧严重不足，厌氧微生物将大量繁殖，好氧微生物受到抑制而大量死亡，处理水水质显著下降。

废水处理中并不需要加入额外的营养物质。在接触氧化池启动运行过程中，测定接触氧化池进出水的 COD_{Cr} 、色度、pH和DO，同时观察附着在组合填料中生物膜的变化过程。

1. COD_{Cr} 去除率变化

从图 3-4 中可以看出刚开始时， COD_{Cr} 的去除率达到 41%，此后又降到 22%，这是因为一是向池中加入 6 吨的含水率 98% 的活性污泥起到一定的稀释作用，二是活性污泥吸附一些废水中的有机物。随着运行时间的推移，接触氧化池启动时对 COD_{Cr} 的去除率逐渐升高，当运行到 40 天后， COD_{Cr} 的去除率 40% 左右，接触好氧池的进水 COD_{Cr} 为 200mg/L，出水为 120mg/L。此后 COD_{Cr} 并不会继续下降，这时可以认为接触好氧池的运行达到稳定状态。

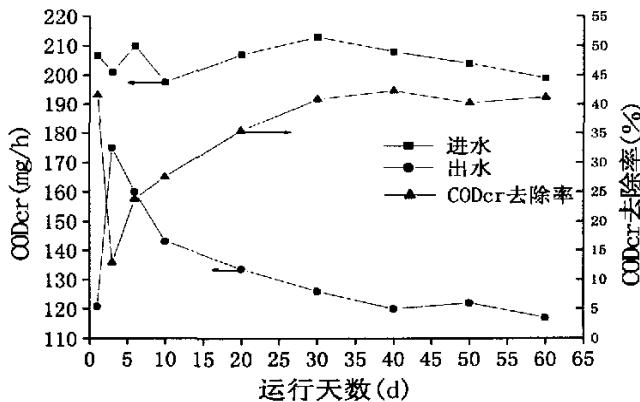


图 3-4 接触氧化池启动 COD_{Cr} 的变化

Fig.3-4 COD_{Cr} removal of contact oxidation pool start-up

2. 色度去除率变化

色度的去除率趋势刚开始时同 COD_{Cr} 去除率趋势差不多，原因也一样，加入的活性污泥一是起到稀释作用，二是吸附印染废水中一些活性染料，如图 3-5 所示。色度的去除率并不是很高，只有 10%~15%。

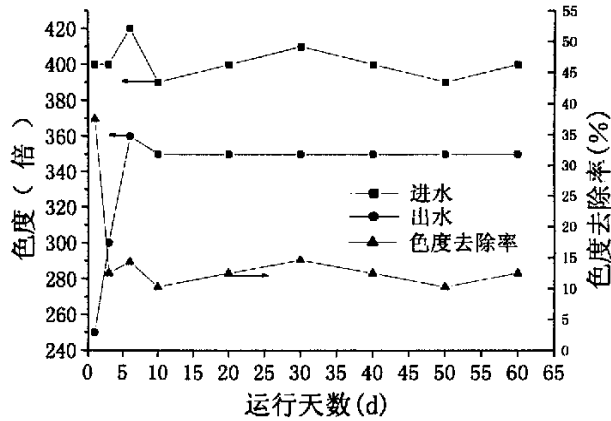


图 3-5 接触氧化池启动色度的变化

Fig.3-5 Chroma change of contact oxidation pool start-up

3.pH 值变化

每种微生物的生长与繁殖都通常有一个最适pH值范围，如一般细菌、放线细菌、藻类和原生动物的pH值适应范围是在4~10之间，但在pH=6.5~8.5的中性或碱性的环境中则生长与繁殖最好，pH值低于4.5时真菌将完全占优势。从图3-6中可以看出，进入生化反应池pH值都比较高，达到10.3。但还勉强可以达到微生物生长的环境，不需要通过物化来调节进水的pH。

尽管接触氧化池中的生物膜具有较强的耐冲击负荷的能力，但如果pH值在大幅度内变化，则会影响反应池的效率，甚至对微生物造成毒性而使反应池失效，这主要归因于pH值的改变可能引起细胞膜电荷的变化，进而影响微生物对营养物质的吸收和微生物代谢过程中酶的活性。本中试实验在接触氧化池启动和运行过程中pH并没有大范围的波动。这为缩短接触氧化池的启动时间起到一定的作用。

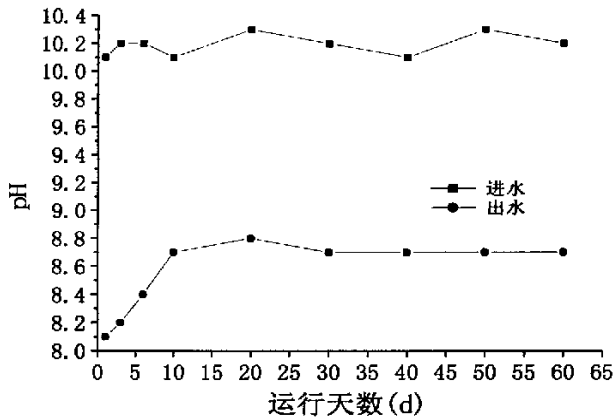


图 3-6 接触氧化池启动 pH 值的变化

Fig.3-6 pH change of contact oxidation pool start-up

3.3.2. 接触好氧阶段

1. 不同水力停留时间 COD_{Cr} 和色度去除率变化

废水在接触氧化池中的水力停留时间长短直接影响着工程的基建投资,水力停留时间越短,工程设施越大,投资费用也越大,运行所需的动力费用也大。本实验中,通过水力停留时间来确定接触好氧池对以活性染料为主的印染废水 COD_{Cr} 和色度的去除效果。

本实验的接触氧化法属于生物膜法,微生物附着在组合填料的维纶丝表面上,废水在流经载体表面过程中,通过有机营养物的吸附、氧向生物膜内部的扩散以及在膜中所发生的生物氧化等作用,对污染物进行分解。在生物膜反应池中,污染物、溶解氧及各种必需营养物首先要经过液相扩散到生物膜表面,进而到生物膜内部,只有扩散到生物膜表面或内部的污染物才能有机会被生物膜微生物所分解与转化,最终形成各种代谢产物(CO_2 、水等)。在生物膜的最外层形成以好氧性微生物为主体的生物膜层,而在好氧层的深部由扩散作用制约了溶解氧的渗透往往形成厌氧区。在这里,由于厌氧菌的作用,硫化氢、氨和有机酸等物质容易积累。但是,如果体系供氧充分,厌氧层的厚度会被压缩至某一限度,形成的有机酸在异氧菌的作用下转化为 CO_2 和水,而氨及硫化氢在自养菌作用下被氧化为各种稳定盐类,使整个生物膜反应池保持活性,如图 3-7 所示。此外,在生物膜反应池中,由于微生物被固着在载体上,因此与污水的水力停留时间没有直接的影响关系,增殖速度慢的微生物也能够生长繁殖,例如硝化细菌等。正因如此,生物膜上的微生物在种属上是多种多样的而且可以形成稳定的生态系统。

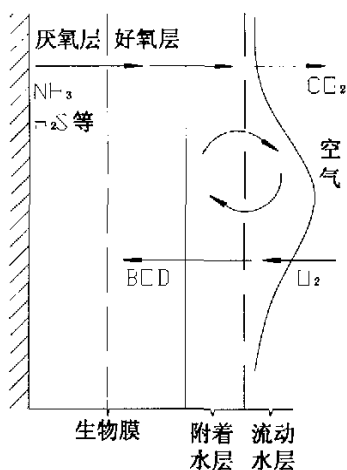


图 3-7 生物膜结构及其工作示意图

Fig.3-7 Schematic of structure biological film and work

在实际应用中,由于生物膜反应池所处理废水的组成通常不是单一的组分,

故生物膜的生物相是相当丰富的，形成了由细菌、真菌等一系列微生物群体所组成的较为稳定的生态体系。这些不同菌种随生物膜厚度的变化有一定的分布，例如上层多为异养菌，而下层则多为各种自养菌。毫无疑问，细菌是生物膜中对有机物氧化分解起重要作用的微生物，在生物膜中所观察到的细菌种类基本有：硝酸盐还原菌，蛋白质生成菌，硫酸还原菌，硫细菌，氨氧化菌，硝化细菌等等。除细菌外，在生物膜中发现真菌也是较为普遍的，其中主要有：镰刀霉属，地霉属等等。真菌对某些细菌难于降解的人工合成有机物有一定的降解能力。与活性污泥系统相比，在生物膜反应池中原生动物及后生动物的出现与否与反应池类型密切相关的。通常，原生动物及后生动物在生物滤池及生物接触氧化法中载体表面存在，然而对于三相流化床或是生物扰动床这类生物膜反应池，生物相中原生动物及后生动物量非常少。综上所述，在生物膜法中，污水有机物及其它污染物的去除是依靠生物膜的正常代谢活动和保持好氧层膜的生物活性，因此底物及溶解氧与生物膜接触并扩散到生物膜中，是保证生物膜发挥生物氧化作用的前提条件^{[51][52]}。

从本实验的结果看，好氧生物膜法对以活性染料为主的印染废水色度的去除并不理想，色度只是从 400 倍左右降到 350 左右，废水只是从深蓝色变成变红色，刚开始颜色的改变随着水力停留时间的增长而改变，废水在接触氧化池中停留时间为 3h 后，颜色基本上变为深红色。此后废水的色度不会再去去除。废水进入接触氧化池的 COD_{Cr} 并不十分高，在 200~220mg/L 之间， COD_{Cr} 的去除率曲线与色度去除率曲线差不多，只是 COD_{Cr} 去除率在 6h 以后才趋于稳定，如图 3-8，3-9 所示。因为接触氧化法对废水的色度去除不理想，大量的染料分子还残留在废水中，所以 COD_{Cr} 的去除率也只有 43%。

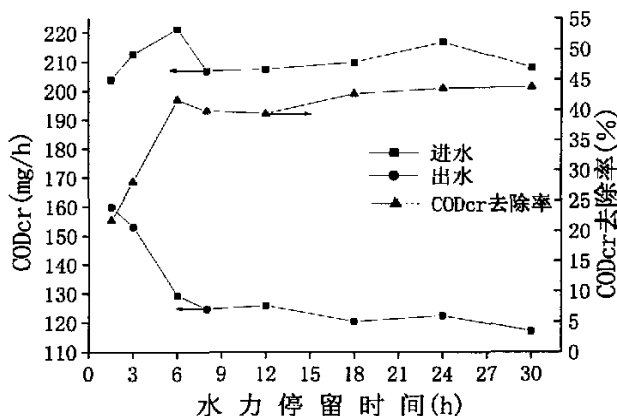


图 3-8 不同水力停留时间 COD_{Cr} 的变化

Fig.3-8 COD_{Cr} removal of different HRT

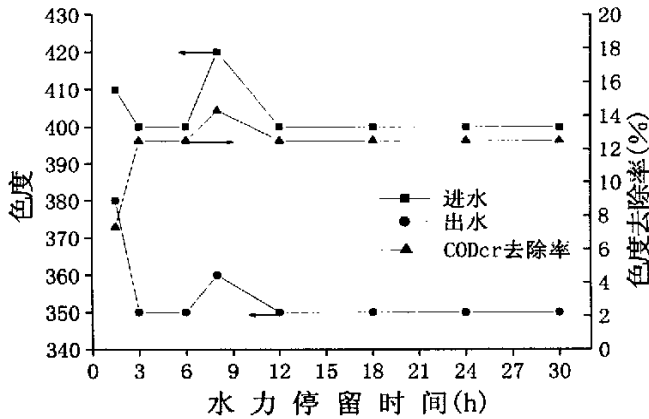


图 3-9 不同水力停留时间色度的变化

Fig.3-9 Chroma removal of different HRT

在接触好氧池实验的过程中，还进行小试厌氧对比实验。小试采用 2L 容量的烧杯 2 个，向每个烧杯中加入已培养好的好氧活性污泥 500ml。然后向其中一个烧杯中加入 1.5L 的经过水力停留时间 12h 后接触氧化池的出水，向另外一个烧杯加入 1.5L 调节池的印染废水。为减少活性污泥的吸附和水的稀释对色度的影响，搅拌后，沉淀，一天后去除上清液，重新加入两种废水 1.5L。重复 2 次后，烧杯厌氧处理正常运行。每隔几小时轻微的搅拌，使污泥和废水充分接触。小试实验中印染废水 COD_{Cr} 和色度的变化如图 3-10，3-11 所示。

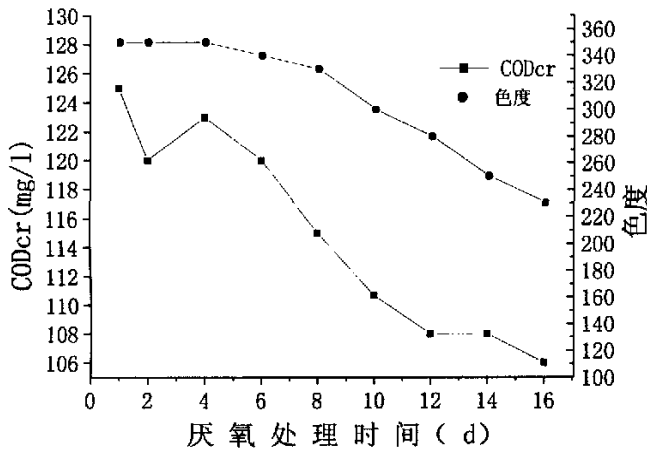


图 3-10 经过接触氧化后废水厌氧处理 COD_{Cr} 和色度的变化

Fig.3-10 COD_{Cr} and chroma change of waste water anaerobic treatment by contact oxidation pool

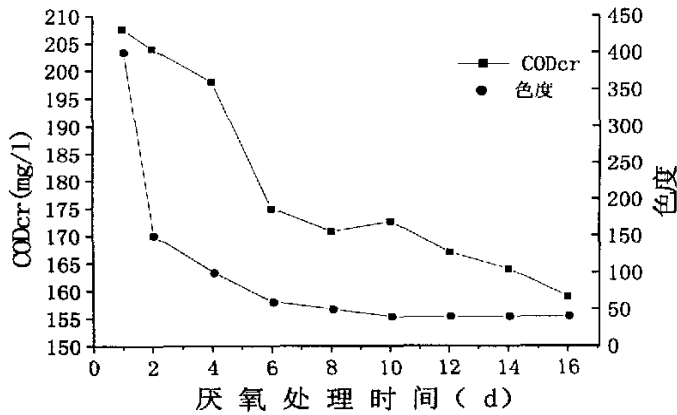


图 3-11 调节池印染废水厌氧处理 CODCr 和色度的变化

Fig.3-11 CODCr and chroma change of dyeing waste water anaerobic treatment

从图中可以看出，在接触氧化池水力停留时间 12h 后的出水经厌氧处理 16d 后，色度和 COD_{Cr} 并没有多大的下降，说明接触氧化池出水中所含的染料属于较难降解的物质。调节池的印染废水在厌氧处理刚开始几天，色度下降很快，经过厌氧处理 6d 后，色度基本达到 50 度，COD_{Cr} 的去除率约为 20%。这说明了本实验厌氧处理对未经好氧处理的印染废水中染料有较好的降解效果。从图 3-12, 3-13 中可以从另一方面说明了接触好氧处理有可能改变了一些活性染料的结构。从小试实验结果看，对于厌氧微生物来说，是属于较难降解物质。

2.不同水力停留时间 pH 值变化

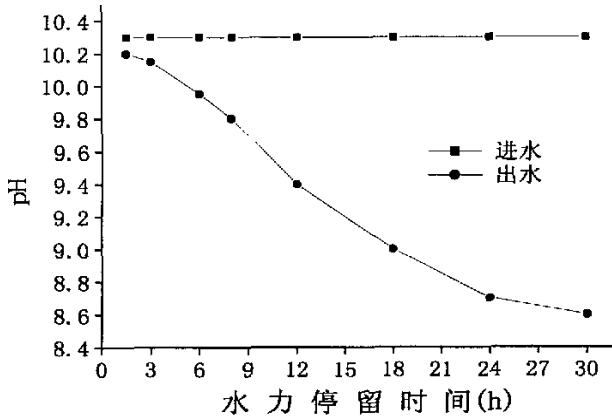


图 3-12 不同水力停留时间 pH 值的变化

Fig.3-12 pH change of HRT

从调节池进入接触氧化池的印染废水 pH 值为 10.3，随着对废水的曝气时间增长，出水中 pH 值越低。从本实验结果看（图 3-12 所示），当废水在接触氧化池中停留时间达到 24h 时，出水 pH 为 8.7 值，此后，pH 值下降缓慢。废水中 pH 高主要是在印染过程中加入大量的烧碱（NaOH）、纯碱（Na₂CO₃）和氨水

(NH₃)。在接触氧化池中，由于微生物对污染物质的氧化分解和少量的硝化反应，产生 CO₂ 和 H⁺，这些酸性物质或离子中和废水中的 OH⁻，使得接触氧化池出水中 pH 值下降。

3.3.3. 水解酸化—接触好氧阶段

水解在化学上指的是化合物与水进行的一类反应的总称。比如，酯类物质水解生成醇和有机酸的反应，在废水生物处理中，水解指的是在厌氧消化过程中，有机物进入细胞前，在胞外进行的一系列生化反应。微生物通过释放胞外自由酶或连接在细胞外壁上的固定酶来完成生物催化氧化反应。与此同时，在发酵菌的作用下，伴随着有机物的酸化过程，将大分子有机物水解成水分子有机物的过程 [53]。

本中试实验水解酸化—接触好氧阶段采用前三格停止曝气变为水解酸化池，后面两格还是为接触氧化池。水解酸化池与接触氧化池有效体积比为 3 : 1，在水解酸化池的启动过程中，废水流量为 1.25m³/h 运行，即在水解酸化池水力停留时间为 18h，在接触氧化池中的水力停留时间为 6h。

1. 水解酸化池的启动

接触氧化池中组合填料上厚厚的生物膜主要为好氧微生物和兼性微生物，在生物膜内部由于氧传递的限制，存在着厌氧微生物。关闭气管阀门后，废水处理厌氧状态，好氧生物膜逐渐变成厌氧生物膜，主要为厌氧微生物和兼性微生物。

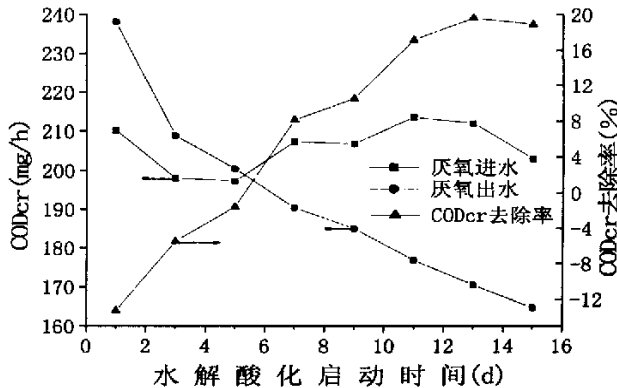


图 3-13 前三格水解酸化池启动运行时 COD_{Cr} 的变化

Fig.3-13 COD_{Cr} change of hydrolytic acidification start-up

从图 3-13 可知，水解酸化池启动运行时，在运行刚开始时，出水 COD_{Cr} 比进水 COD_{Cr} 要高，一方面，被好氧微生物吸附的染料由于好氧微生物活性失去而重新溶解到废水里；另一方面，好氧微生物大量死亡而进入废水中，也有可能微生物发生厌氧消化反应，释放出溶解性的有机物进入废水中 [54]。水解酸化启动

10d 后, 水解酸化趋于稳定, COD_{Cr} 去除率达到 18%, 至此水解酸化池启动完成。

在本阶段水解酸化工艺的效能大致有 5 点: 一是可提高废水的可生化性; 二是同时可去除少部分有机污染物; 三是可使后继的曝气量降低; 四是降低污泥产率; 五是明显节能^[55]。如果能在保持水解酸化工艺诸多优点的同时, 再进一步提高其对有机污染物的去除能力, 从而大大降低工业废水处理工程的投资和运行费用。

2. 不同水力停留时间 COD_{Cr} 和色度去除率的变化

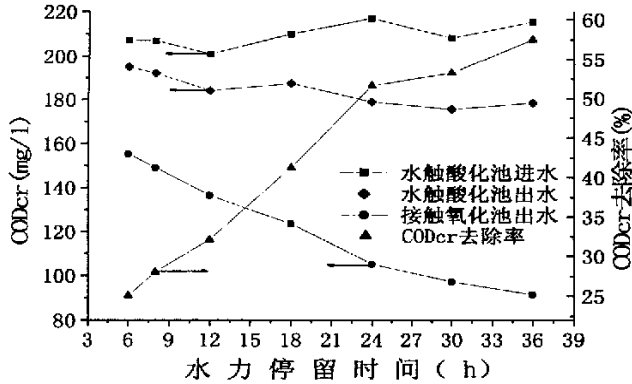


图 3-14 不同水力停留时间 COD_{Cr} 的变化

Fig.3-14 COD_{Cr} change of different HRT

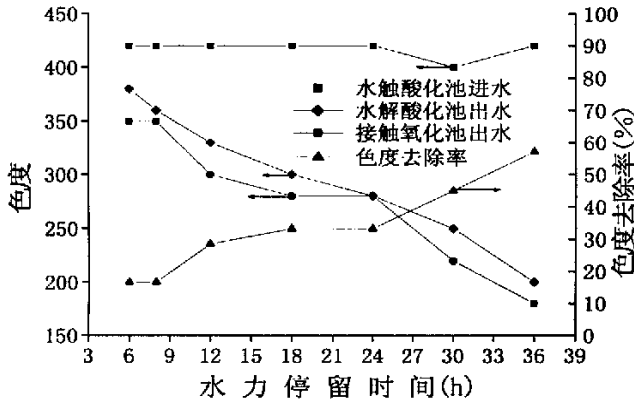


图 3-15 不同水力停留时间色度的变化

Fig.3-15 Chroma change of different HRT

水解酸化池停留时间与接触氧化池中的停留时间比为 3 : 1。从图 3-14, 3-15 中可以看出, 废水经水解酸化池后, COD_{Cr} 有一定程度的下降, 色度随着停留时间的延长而下降。印染废水在生物反应池中停留时间在 30h 时, COD_{Cr} 的去除率可以达到 53%, 色度去除率为 45%, 色度去除主要是在水解酸化池, 接触氧化池基本上对色度去除不起作用。水解酸化池对没有水解的染料 (蓝色) 经过接触氧化池后变成红色。

(2) 不同水力停留时间 pH 值的变化

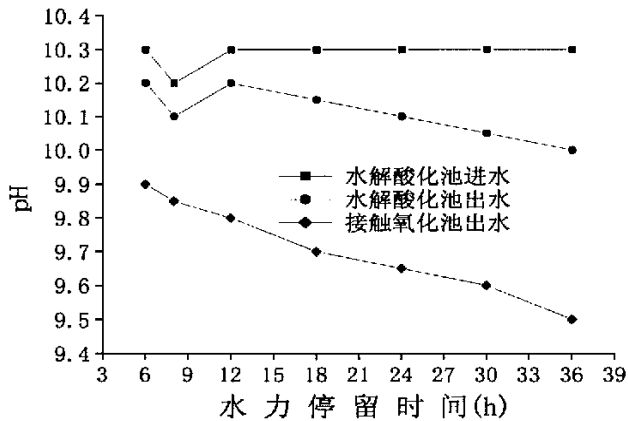


图 3-16 不同水力停留时间 pH 值的变化

Fig.3-16 pH change of different HRT

印染废水经过水解酸化池和接触氧化池，pH 值均有所下降。经过 36h 水力停留时间后，出水的 pH 为 9.5，如图 3-16 所示，但没有达到废水水质排放标准。

3.3.4. 水解酸化阶段

本中试实验中厌氧处理只是处于水解酸化阶段，染料属于高分子有机物，因相对分子质量巨大，不能透过细胞膜，因此不可能为细菌直接利用。因此它们在第一阶段被细菌胞外酶分解为小分子。这些小分子的水解产物能够溶解于水并透过细胞膜为细菌所利用。水解过程通常较缓慢，多种因素可能影响水解的速度与水解的程度，如水解温度、有机质的组成、有机质颗粒的大小、pH 等。

在酸化阶段是有机化合物既作为电子受体也是电子供体的生物降解过程，在此过程中，溶解性有机物被转化为以挥发性脂肪酸为主的末端产物。

酸化过程是由大量的、多种多样的发酵细菌完成的。其中重要的类群有梭状芽孢杆菌和拟杆菌。梭状芽孢杆菌是厌氧的、产芽孢的细菌，因此它们能在恶劣的环境条件下存活。拟杆菌大量存在于有机物丰富的地方，它们分解糖、氨基酸和有机酸。上述细菌的绝大多数是严格厌氧菌，但通常有约 1% 的兼性厌氧菌存在于厌氧环境中，这些兼性厌氧菌能够起到保护严格厌氧菌免受氧的损害与抑制。酸化末端产物的组成取决于厌氧降解的条件、底物种类和参与酸化的微生物种群^[56]。

1. 水解酸化池的启动

生物反应池后两格的水解酸化启动与前三格水解酸化启动过程一样，通过关

闭气管阀门停止曝气，废水的流量为 $1.25\text{m}^3/\text{h}$ （即停留时间为 24h），反应池内的生物膜由好氧生物膜转变为厌氧生物膜。水解酸化工艺通常可在兼性条件下运行，因而其微生物菌群多以厌氧和兼氧菌的混合菌群，有时也以兼性菌为主。微生物种群的差异导致不同工艺的产物也不同。当水解酸化池对印染废水稳定在 20% 左右时，表示水解酸化池启动完成。

2.不同水力停留时间 COD_{Cr} 去除率的变化

水解酸化工艺，只要将 Eh 控制在 +50mV 下即可发生有效的水解酸化作用。在厌氧水解酸化过程中，废水中的 COD_{Cr} 浓度的变化可能有以下三种情况：①降低，但最大不超过 20%~30%；②与原水持平(如以葡萄糖为水解酸化底物时即出现此情形)；③略有升高(高分子复杂有机物的水解酸化时是如)。但基于实际废水中基质的复杂性、参与水解酸化过程的微生物的多样性及环境条件的多变性上述三种情形亦可能同时兼而有之^[57]。本中试实验水解酸化池中 COD_{Cr} 的变化如图 3-17 所示，水力停留时间在 24h 时，其去除率在 20% 左右。

在一定范围内，温度越高，水解反应速率越大。但水解酸化工艺在常温下运行即可获得满意的效果(研究表明，当温度在 $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 之间变化时，水解酸化反应速率变化不大，说明水解酸化微生物对低温变化的适应能力较强)。实验是在气温较低的情况下进行，因废水刚排入调节池的温度比较高，经调节池调温后，温度在 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 左右。温度在 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 之间变化时，水解酸化反应速率变化不大，说明水解酸化微生物对低温变化的适应能力较强。

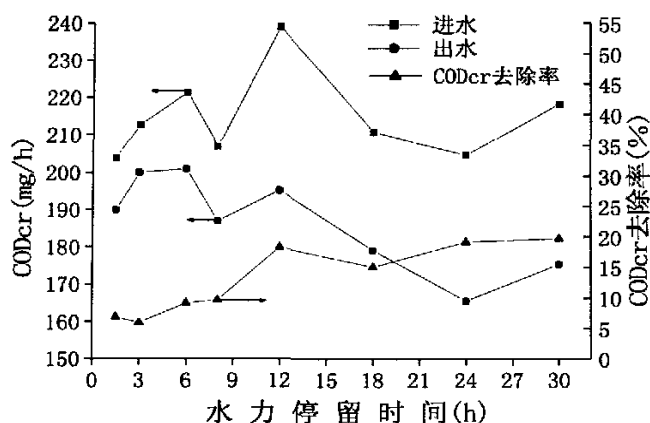


图 3-17 不同水力停留时间 COD_{Cr} 的变化

Fig.3-17 COD_{Cr} change of different HRT

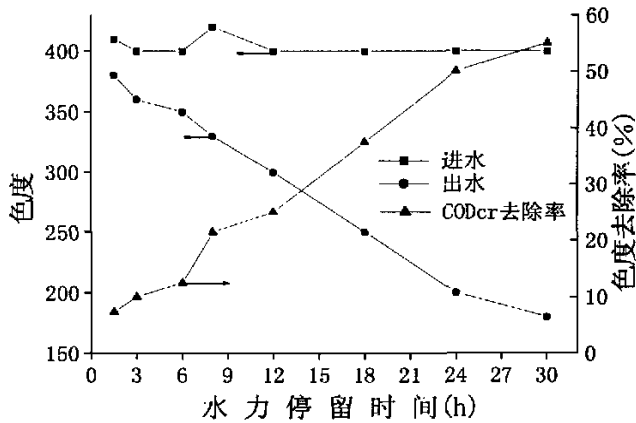


图 3-18 不同水力停留时间色度的变化

Fig.3-18 Chroma change of different HRT

活性染料分子是属于杂环化合物，含有多环芳烃。在好氧条件下，由于好氧微生物开环酶体系的脆弱和不发达，环的断裂是环状化合物生物化学反应的限速步骤。而厌氧微生物对于环的裂解具有不同于好氧菌的代谢过程，其裂解可分为还原性裂解（加氢还原使环裂解）和非还原性裂解（通过加水而羟基化，引入羟基打开双键使之裂解）。而且对厌氧微生物降解机理的研究表明：厌氧微生物体内具有易于诱导，较为多样化的健全开环酶体系，这就为多环芳烃和杂环化合物的厌氧酸化降解提供了客观保证，使它们易于开环裂解，顺利通过生物化学反应的限速步骤，而得到有效的降解^[58]。开环裂解破坏了活性染料以及发色基团，降低废水的色度。对于偶氮活性染料主要是通过酶作用，发生还原反应，断开氮键^[59]。这很好的说明为什么本实验中在好氧的情况下对色度的脱除不是很理想，而在厌氧的情况下就比较明显。如图 3-18 所示，废水在水解酸化池中的水力停留时间为 24 时，色度的去除率达到 48%。

3.不同水力停留时间 pH 值的变化

水解酸化菌对 pH 的适应性较强，在 3.5~10.0 范围内均可以顺利进行，最优值为 5.5~6.5，pH 朝酸性或碱性方向移动时，水解速率都会减少。水解液 pH 值还影响到水解产物的种类和含量^[60]。从中试运行情况看，微生物对 pH 值为 10.3 的印染废水还是适应的。在运行过程中，水解酸化池还能降低废水的 pH 值，可能是水解酸化菌分解有机物时产生的酸性物质与水中碱起反应，促使废水的 pH 值有一定程度的下降，如图 3-21 所示。

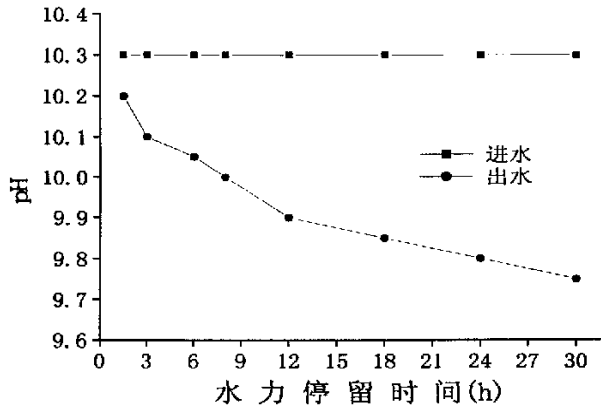


图 3-19 不同水力停留时间 pH 值的变化

Fig.3-19 pH change of different HRT

3.4. 小结

本章主要是采用传统的生物法对以活性染料为主的印染废水进行中试实验，实验得出不同的生化方式对印染废水的处理效果。

(1) 以活性染料为主的印染废水，采用接触氧化法处理能得到较好的 COD_{Cr} 去除效果，水力停留时间为 6h 时， COD_{Cr} 的去除率可以达到 41%，而采用水解酸化法对 COD_{Cr} 没有多大去除效果，水力停留时间为 30h 时， COD_{Cr} 的去除率才 19%。

(2) 接触氧化法中，在水力停留时间 6h 后， COD_{Cr} 去除率并没有增加，主要是活性染料较难被好氧微生物所降解。水解酸化法厌氧微生物可以裂解染料分子中的杂环，提高印染废水的可生化性，后再接接触氧化法时，在接触氧化池中停留时间为 6h 时（废水在水解酸化池和接触氧化池之间的水力停留时间比为 3:1），去除率达到 52%， COD_{Cr} 可以达到国家污水排放一级标准。

(3) 因接触氧化法中好氧微生物改变了活性染料的分子结构，并没有裂解染料分子的发色基团，所以对废水的色度没有什么去除效果。而水解酸化法中厌氧微生物利用酶的作用对废水中的染料分子起到水解酸化的作用，染料分子发色基团被裂解。废水的色度随着在水解酸化池中的停留时间延长而下降，水力停留时间为 24h 时，色度去除接近 50%。

(4) 接触氧化法对废水 pH 的降低值比水解酸化法的要大，当水力停留时间为 18h 时，接触氧化池出水的 pH 值达到 9.0，并随着停留时间的延长而较快地下降。而水解酸化池出水 pH 值为 9.85，且随着停留时间的延长而缓慢下降。

(5) 在中试运行过程中影响接触氧化法的因素较水解酸化法多，如曝气量的大小和 pH 波动都会影响动接触氧化池中的生物膜的脱落。而水解酸化池对这些干

扰因素具有较强的抗冲击能力。

第四章 印染废水混凝脱色实验

随着纺织工业新产品、新技术的开发,各种难生物降解的有机物进入印染废水,使得印染废水更难处理。混凝法是处理印染废水经常采用的物化处理方法之一。纺织印染废水中含有大量染料、助剂和浆料、洗涤剂等有机物,而其中染料和浆料大多数呈胶体状态,采用混凝处理可以取得较好的效果。但各种印染废水由于不同水质的不同,采用不同的混凝剂其脱色效果不同^{[61][62]}。一些混凝剂如果对分散染料、直接染料、还原染料、硫化染料等疏水性染料较易除去,那么对水溶液中以分子、离子状态存在的活性染料、酸性染料、阳离子染料等亲水性染料则较难去除。

4.1. 实验仪器与方法

4.1.1. 实验仪器

- (1) XJ-I 型 COD_{Cr} 消解装置
- (2) 紫外可见分光光度计 UV2000
- (3) 秒表
- (4) JTZ-6 型六联搅拌机
- (5) PHS-3C 型精密 pH 计和笔式 pH 计
- (6) 1000ml 烧杯及 1000ml 量筒、100ml 量筒

4.1.2. 实验分析方法

表 4-1 水质分析指标与测定方法

Tab.4-1 The index of water quality and analysis method

项目	COD _{Cr}	氨氮	pH	色度	污泥量	温度
测定方法	快速密闭催化消解法	纳氏试剂光度法	电极法	稀释倍数法	量筒法	温度计

水质分析主要在所在地废水处理站的水质分析实验室进行,取样后进行测定。本实验中用到的水质分析指标有 COD_{Cr}、氨氮、pH 值、色度和温度以及废水混凝产生的污泥量。水质指标的测定方法主要如表 4-1 所示。详细测定步骤均参照《水和废水监测分析方法》(第四版)进行。

4.2. 实验内容

4.2.1. 实验对象

混凝脱色实验采用小试实验,实验对象为调节池的印染废水。印染废水是以活性染料为主的,染料分子中含有一 SO_3H 、一 SO_3Na 等亲水性基团,染料可以溶于水。

4.2.2. 混凝剂的选择

实验选用聚合氯化铝(PAC)、硫酸铝(AS)、硫酸亚铁(FS)和有机脱色剂进行对比试验。聚合氯化铝、硫酸铝和硫酸亚铁为水处理用的工业产品。在实验中混凝剂都配制成10%的水溶液。本实验中采用聚丙烯酰胺(PAM)为助凝剂。

(1)用1000ml的烧杯取1000ml的印染废水,对每种10%的混凝剂水溶液进行进行实验。用移液管加入混凝剂,先以300r/min快速搅拌1min。然后搅拌速度调至40r/min,加入助凝剂(PAM)慢搅20min。对比各混凝剂投加量、色度的去除效果、絮体的沉降时间以及污泥的沉降比。

(2)用5%的硫酸调节印染废水的pH值,对比各混凝剂在不同pH下的混凝脱色的效果。

(3)根据各混凝剂对印染废水色度的去除效果,选取合适的混凝剂进行中试实验。

4.3. 实验结果与分析

4.3.1. 混凝剂用量对色度和污泥量的影响

影响印染废水混凝效果的因素主要是水温、pH和染料品种。印染废水的水温一般较高,可加速无机盐类混凝剂的水解过程,对混凝有利。pH可通过人工调节来满足,本实验调节池的印染废水pH为10.3,接触氧化池出水的pH为8.6左右。因此,染料品种成为影响混凝效果的主要因素,也是选择混凝剂的主要依据。本中试实验中活性染料为亲水性,因此采用各种混凝剂对其进行混凝实验,测定效果。

将试验废水分成四组,不改变pH值。第一组加入不同量的硫酸亚铁;第二组加入不同量的PAC;第三组加入不同量的硫酸铝;第四组加入不同量的有机脱色剂。每种混凝剂在快速混凝后投加助凝剂PAM,利用其吸附架桥作用加速其絮凝反应,PAM投加量为2mg/L。经过实验其中PAM对该种印染废水不具有脱色效果。

硫酸亚铁、聚合氯化铝和硫酸铝不同投加量对印染废水色度去除率的影响如图4-1所示。

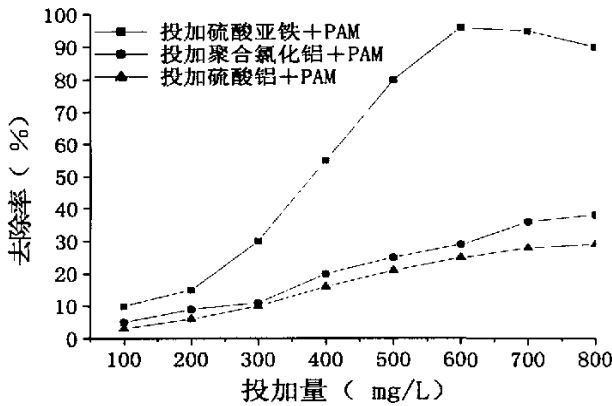


图 4-1 无机混凝剂不同投加量对色度去除的影响

Fig.4-1 Influence of chroma removal by different quantity on inorganic coagulant

从图中可以看出：①对投加硫酸亚铁而言，当投加量小于 600mg/L 时，脱色率增加很快，由 10% 增至 96%；当投加量在 600~700mg/L 时，脱色率为 96%~95%；当投加量大于 700mg/L 时，脱色率开始下降。因此硫酸亚铁的适宜投加量在 600~700mg/L 之间。②对投加聚合氯化铝 (PAC) +PAM 而言，当 PAC 投加量从 100mg/L 增至 800mg/L 时，脱色率增加缓慢，由 5% 增至 38%。继续投加量色度去除率也不会达到很高。③对投加硫酸铝 (AS) +PAM 而言，当 AS 投加量从 100mg/L 增至 800mg/L 时，脱色率曲线趋势与投加 PAC 差不多增加缓慢，由 3% 增至 29%。继续投加量色度去除率一样也不会达到很高。

铝盐混凝剂中 $Al_2(SO_4)_3$ 是传统应用最广泛的无机混凝剂，一般认为，在混凝过程中投加铝盐混凝剂后发生了金属离子水解和聚合反应，以其水解和聚合产物与水体颗粒进行电中和脱稳、压缩双电层、吸附架桥或粘附卷扫和沉淀物网捕等作用，而生成粗大絮体加以分离去除，从而完成混凝过程。由于水解反应极为迅速，传统铝盐混凝剂在水解混凝过程中并未能完全形成具有优势混凝效果的形态。

聚合氯化铝是一种高效的无机高分子，一般是指 Al^{3+} 盐到 $Al(OH)_3$ 之间的一系列准稳态物质，即二铝到十三铝的羟基络合物，其中 Al^{3+} 与 Al^{3+} 间可能出现共享羟基络合物或共享氧基配位的结构特征^[63]。

长期以来，科学工作者对聚铝水解产物的结构和特征做了大量的研究，但至今对其水解聚合形态分布尚不十分清楚，目前存在着两种不同的观点，线性聚合物观点认为：随着碱化度增加程度加深，氯化铝溶液中的水合三价铝离子 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 八面体通过羟桥 $Al-O-Al$ 聚合成线性聚体。体形聚合物观点认为：聚合氯化铝溶液中起码存在着平衡关系的四种离子：单体、二聚体、体形十三聚体和结构尚未确定的三维团粒。体形结构代表式为 $[Al_{10}Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ，它是周围十二个 (AlO_6) ，中心包围着一个四配位 (AlO_4) “球形簇” 状的络合离子，

是起絮凝作用的主要活性物质^[64]。但不管水解产物如何，聚合氯化铝是靠水解产物的电中和吸附作用将染料物质除去，由于这种作用力比较弱，对以胶体状态存在或分子量较大的染料去除是有效的，但对于以真溶液形式存在、分子量较小的亲水性染料去除去无能为力^[65]。

硫酸亚铁对亲水性染料有独特的去除效果，这是三价的铝盐、铁盐所不能比拟的。 Fe^{2+} 的优良除色作用，关键是与 Al^{3+} 的作用机理不一样。 Fe^{2+} 离子能与单个的染料分子发生化学反应，即 Fe^{2+} 先与染料分子形成结构复杂的大分子络合物（或螯合物），降低了其水溶性，再被吸附在金属离子的水解产物上，沉降除去。

大多数的染料分子都含有一些具有未共用电子对的基团，如 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-X$ 、 $-SO_3$ 等，这些基团都是很强的配位体，容易与过渡元素中的金属离子发生络合反应，降低了其水溶性，使染料溶液具有胶体性质，进而通过硫酸亚铁水解产物的混凝作用沉降去除。染料分子中的双键部分具有不稳定性，容易改变结构或双键被打断。近代量子化学的观点，发色根本原因在于染料分子中每一种电子云的分布状态及其运动状态的不同，导致染料颜色的变化。当染料分子中配位原子的孤对电子进入中心离子的空轨道后，染料分子中共轭体系的电子云分布发生偏移，改变了激态和激发态的能量，络合物的颜色也随之改变，一般是使其加深变暗。这也可从沉淀物的颜色证实，硫酸亚铁处理过的各染料沉淀物是暗绿色，而铝盐处理过的沉淀物基本上呈原染料本身的颜色^{[66][67]}。

以活性黄 K-RN 为例，与 Fe^{2+} 可能发生的部分络合反应如图 4-2 所示。

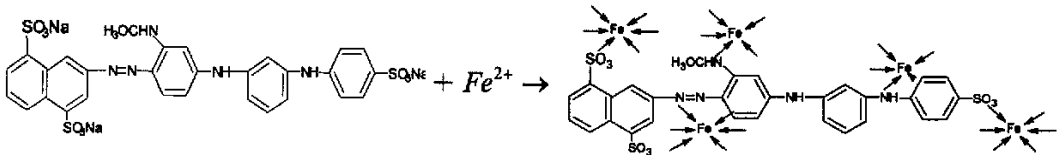


图 4-2 Fe^{2+} 与活性染料黄 K-RN 的络合反应

Fig.4-2 Chelate reaction of Fe^{2+} and reactive dye K-RN

图中 \rightarrow 代表其它配位原子，也就是说，以 Fe^{2+} 为桥基，通过络合反应可以将许多活性染料分子连接起来，使原来分子量、分子体积都比较小的活性染料分子组成体积较庞大的络合物分子，很容易通过吸附加桥等混凝作用沉降去除。

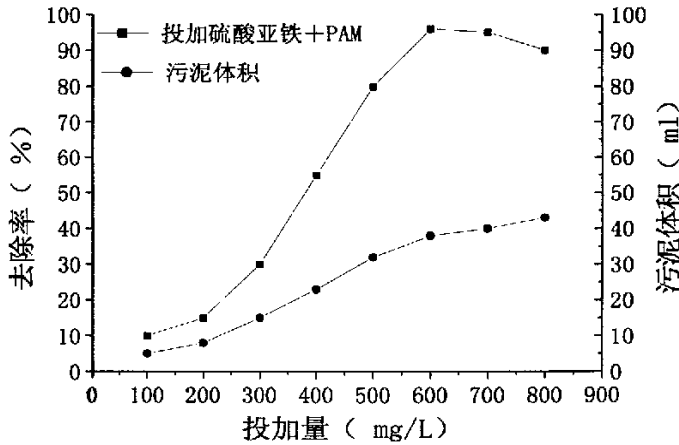


图 4-3 投加不同硫酸亚铁对色度去除率和污泥量的影响

Fig.4-3 Influence of chroma removal and sludge by different quantity on FeSO₄

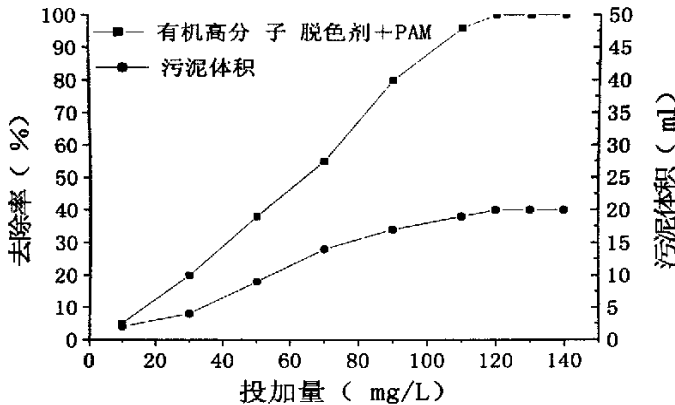


图 4-4 投加不同量的脱色剂对色度去除率和污泥量的影响

Fig.4-4 Influence of chroma removal and sludge by different quantity on decolorant

从图 4-3, 4-4 中可以看出, 随着硫酸亚铁的加入, 污泥产生的量随之增加, 当色度去除率达到 96% 时, 污泥量达到 50ml。而投加有机脱色剂污泥产生量较少, 当色度去除率达到 99.8% 时, 污泥量只有 20ml, 且加入的脱色剂量较少, 随着脱剂量加入, 色度的去除率迅速上升, 当加入 120mg/L 时, 色度去除率达到 99.8%。从污泥量看, 当达到相同脱色率时, 硫酸亚铁所产生的污泥量差不多是有机脱色剂产生的污泥量 2 倍, 污泥量多, 其处置费用就高, 这是限制硫酸亚铁应用的一个方面。

有机脱色剂对以活性染料为主的印染废水有很好的脱色效果, 主要是基于染料染色机理的混凝脱色。从染料与有机高分子的相互作用来看^[68], 染料与高分子之间存在疏水性、静电引力(库仑力)、共价键、配位键、氢键和范德华力等共同作用。这些作用力与染料上染纤维的作用力相同, 但不同染料上染不同纤维时的具体作用力则不一样。各种纤维(包括植物纤维、蛋白纤维、化学纤维)和染料分

子之间的作用力是染料上染和固着的本质。染料从溶液中上染纤维,拆散了原来纤维与水、染料与水的结合,生成了染料与纤维的新结合点。纤维与染料分子的作用力源于染料分子与纤维间特定官能团的相互作用^[69]。如果能开发或选择分子结构和空间形态与某一特定纤维结构与空间形态相同或相似的脱色剂,则该脱色剂对能染上此种纤维的染料必定具有强亲和力,染料分子能“染上”该脱色剂并形成沉淀,从而将染料分子从水中脱除。

本实验使用的有机高分子脱色絮凝剂为季胺类等物质聚合而成的,外观为无色粘稠状液体,密度比水大。印染使用的蛋白纤维中含有一NH₂和铵离子桥,脱色剂结构中也含有一NH₂和=N⁺=铵离子桥;植物纤维中含有一OH,脱色剂结构中也可含有一OH;植物纤维和蛋白纤维是线型分子,脱色剂也是线型分子。两者的分子结构中的许多基团和分子的线性形态都是相同或相类似的^[70]。活性染料分子中的Cl⁻、SO₃²⁻等基团活性很强,可以与纤维中的一OH、-NH₂反应。活性染料与植物纤维的羟基反应示意图如图4-5所示。

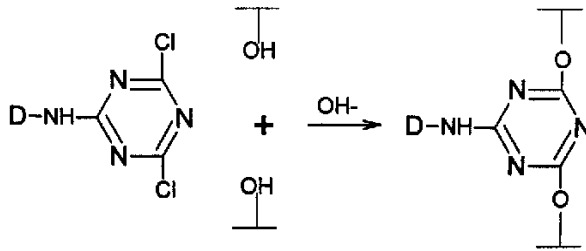


图4-5 活性染料与植物纤维反应示意图

Fig.4-5 Schematic diagram of reaction on reactive dye and plant fibre

同理活性染料也可以与脱色剂中的一OH、-NH₂起作用而形成共价键,从而达到脱除废水中的活性染料^[71]。其可能反应示意图如4-6所示。

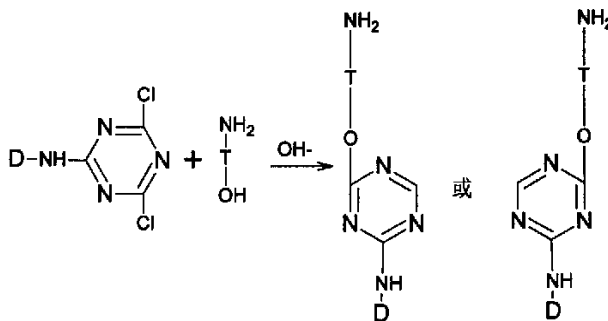


图4-6 活性染料与脱色剂反应示意图

Fig.4-6 Schematic diagram of reaction on reactive dye and decolorant

4.3.2. pH 对混凝剂去除色度的影响

废水 pH 值对混凝沉淀处理印染废水效果的影响是个综合因素,不同混凝剂

适宜的废水的 pH 值范围也各不相同。而且，在不同 pH 值条件下，各混凝剂水解聚合的形态也不一样，对印染废水中胶体颗粒和微小悬浮物混凝沉淀效果也不相同。从图 4-7 可见，有机脱色剂对该印染废水适用的 pH 较宽，范围为 5~11，所以废水水质 pH 波动对其影响不大；硫酸亚铁要达到最大色度去除效果 pH 要在 9.0 以上；硫酸铝和聚合氯化铝虽然对活性染料去除效果不理想，但其对废水最高色度去除率时的 pH 值分别为 5.0 和 7.0 左右。

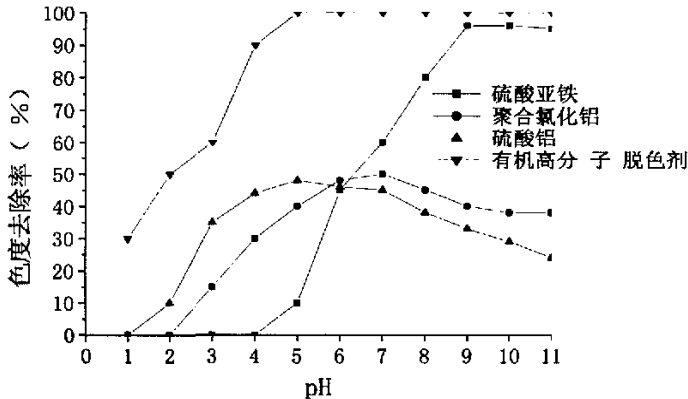


图 4-7 pH 对混凝剂去除色度的影响

Fig.4-7 Influence of chroma removal on coagulant by pH

4.3.3. 混凝剂对絮体沉降时间和 COD_{Cr} 去除率的影响

综上所述实验，本节实验选用硫酸亚铁和有机脱色剂作为对比实验。从实验可知：

- (1) FeSO₄ 与染料所形成的絮体比重大，比较集中，沉降速度快，沉降时间只需 5min。
- (2) 有机脱色剂与染料所形成的絮体比较小，分散，沉降速度慢，完全沉降需要 15min。

表 4-2 混凝实验各项效果指标比较

Tab.4-2 Contrast of different effect index by coagulate experiment

混凝剂	用量 (mg/L)	沉降时间 (min)	COD _{Cr} 去除率 (%)	色度去除率 (%)
FeSO ₄	600	5	48	96
脱色剂	120	15	50	100

在实验过程还发现不管是硫酸亚铁还是有机脱色剂，加入过量会使 COD_{Cr} 去除率下降。因为过量的硫酸亚铁中二价铁在测定 COD_{Cr} 过程中参与反应，被氧化，而有机脱色剂本身为有机物，在测定 COD_{Cr} 过程中也会参与氧化反应，从而导致 COD_{Cr} 去除率下降。

由于硫酸亚铁作为混凝剂所生成的污泥量大，适合的 pH 范围窄，且硫酸亚铁加入量不能准确的控制，往往导致出水带有少量的二价铁，二价铁易被氧化成

三价铁，使出水带有黄色，影响出水水质。所以本中试实验采用有机脱色剂。但有机脱色剂反应时所生成的絮体较稀疏，且小，难于沉降。所以实验中采用复合混凝剂方法消除这方面的影响。

表 4-3 复合混凝实验各项效果指标比较

Tab.4-3 Contrast of different effect index by complex coagulate experiment

混凝剂	脱色剂用量 (mg/L)	PAC 用量 (mg/L)	沉降时间 (min)	COD _{Cr} 去除率 (%)	色度去除率 (%)
脱色剂	120	0	15	50	100
脱色剂+PAC	120	60	6	55	100

从表 4-3 可知，除了加入脱色剂 120mg/L，当再加入 60 mg/L 的 PAC 时，所形成的絮体较密实，沉降时间大大缩短，只需 6min，快达到硫酸亚铁与染料形成絮体所沉降的时间，并且 COD_{Cr} 的去除率有所上升。从实验过程中观察到，加入 PAC 后，所形成絮体比较密实，加入助凝剂 PAM 后，矾花较大。在实验中还发现（如表 4-4），在快速搅拌的过程中先加入 PAC，然后再加有机脱色剂，所产的絮体情况效果较差，完全沉淀所需的时间达到 10min。所以混凝剂加入的顺序对形成的絮体物理性质有些影响。

表 4-4 混凝剂加入顺序不同实验各项效果指标比较

Tab.4-4 Contrast of different effect index by coagulate sequence experiment

混凝剂加入顺序	脱色剂用量 (mg/L)	PAC 用量 (mg/L)	沉降时间 (min)	COD _{Cr} 去除率 (%)	色度去除率 (%)
脱色剂+PAC	120	60	6	55	100
PAC+脱色剂	120	60	10	52	100

从上述实验结果看，对以活性染料为主的印染废水采用以有机脱色剂加 PAC 复合的混凝剂，色度和 COD_{Cr} 都达到很好的去除效果。在中试实验中也采用这种复合混凝剂。

4.4. 小结

本章主要是选用几种不同的混凝剂对以活性染料为主的印染废水进行混凝实验。实验得出各种混凝剂的混凝效果。

(1) 硫酸铝和聚合氯化铝对以活性染料为主的印染废水中色度的去除效果不理想，分别只有 29% 和 38%。而硫酸亚铁和有机脱色剂对废水的色度有很高的去除率，分别达到 96% 和 99.8%。

(2) 虽然硫酸亚铁和有机脱色剂对废水色度有很高的去除效果，但硫酸亚铁的加入量为脱色剂的五倍，污泥的产生量约为 2 倍，且在实际操作中难以控制硫酸

亚铁的加入量，加入量稍微多一些，废水中的二价铁就会被氧化成三价铁，使出水带有黄色。

(3) 有机脱色剂最佳色度去除效果的 pH 范围广，可从 5 到 11，能适应印染废水 pH 大范围的波动，而硫酸亚铁的相对窄，要达到最佳去除效果必需在 9.0 以上。硫酸铝和聚合氯化铝最佳去除效果的 pH 范围分别在 5.0 和 7.0 左右。

(4) 硫酸亚铁与染料分子形成的絮体密实，沉降速度快，只需要 5min；而有机脱色剂与染料分子所形成的絮体稀疏且小，沉降速度慢，需要 15min。当在加入脱色剂后再加 PAC，这时与染料分子形成的絮体变成密实，沉降速度变快，只需要 6min。

(5) 由于硫酸亚铁混凝剂所产生的污泥量大以及对出水色度有影响，所以在中试实验中采用有机脱色剂和 PAC 的复合混凝剂进行实验。

第五章 印染废水组合工艺处理实验

上述实验说明印染废水处理中物理法和生物法都存在着不足的地方,生化处理法在去除有机物方面具有效果好、费用低的优点,但对色度的去除却不理想;物化处理法在脱色方面有快速、高效的优点,但对有机物的去除效率很低,且费用昂贵。因此,对于有机物浓度和色度都比较高的印染废水,很难用单项处理方法彻底解决问题,组合式工艺处理法有逐渐被采用的趋势^[72]。本章主要采用先生化后物化的组合工艺,研究不同的生化处理方式对后续混凝脱色影响。

5.1. 实验仪器与方法

5.1.1. 实验仪器

- (1) XJ-I 型 COD_{Cr} 消解装置
- (2) 紫外可见分光光度计 UV2000
- (3) 秒表
- (4) JTZ-6 六联搅拌机
- (5) PHS-3C 型精密 pH 计和笔式 pH 计
- (6) 1000ml 烧杯及 1000ml 量筒、100ml 量筒

5.1.2. 实验分析方法

水质分析主要在所在地废水处理站的水质分析实验室进行,取样后进行测定。本实验中用到的水质分析指标有 COD_{Cr}、氨氮、pH 值、色度和温度以及废水混凝产生的污泥量。水质指标的测定方法主要如表 5-1 所示。详细测定步骤均参照《水和废水监测分析方法》(第四版)进行。

表 5-1 水质分析指标与测定方法

Tab.5-1 The index of water quality and analysis method

项目	COD _{Cr}	氨氮	pH	色度	污泥量	温度
测定方法	快速密闭催化消解法	纳氏试剂光度法	电极法	稀释倍数法	量筒法	温度计

5.2. 实验内容

5.2.1. 实验内容

本章实验内容为比较不同的生化反应方式对后续混凝脱色反应影响,在达到

完全脱色效果的前提下，包括有机脱色剂用量减少率、COD_{Cr}、pH 以及污泥量产生量的比较。

本中试实验采用的生化与物化组合工艺为：

- 1.水解酸化—混凝脱色
- 2.水解酸化—接触氧化—混凝脱色
- 3.接触氧化—混凝脱色

因本实验为对比生化处理前后混凝效果的变化情况。而中试处理装置只有一套，在进行中试生化处理后混凝效果的变化变化的同时，进行生化处理前废水的小试混凝实验。由于小试与中试各种反应条件存在着差异，导致单位体积的废水脱色剂的加入量不同。在实验过程中，印染废水的水质波动不是很大，可先进行印染废水直接混凝中试实验和小试实验，找出脱色剂加入量的差值，然后在后继实验中，根据小试结果加上这个差值与生化处理后混凝效果进行对比。尽量减少小试结果带来的误差。

水解酸化—接触氧化工艺水力停留时间与第三章的参数一样为 3：1。

直接混凝中试实验印染废水从调节池采用三通阀绕过生化反应池直接到达生物反应池与混凝反应池之间的抽水井，然后通过水泵进入混凝反应池，有机脱色剂和 PAC 通过在泵前加入，而助凝剂加入到第一格的反应池中。

因在中试实验的污泥的产生量难以测定，所以根据中试所加的脱色剂量情况，改用小试的方法，用量筒测定 1 升调节池的印染废水污泥的产生量。

5.3.实验结果与分析

5.3.1.小试实验与中试实验脱色剂加入量的差别

中试实验中通过调节印染废水水量，使废水在混凝反应池中的反应时间分别为 20min、10min 和 5min。小试实验过程中反应条件如第四章所述的混凝小试实验一样。

表 5—2 小试与中试脱色剂用量的对比

Tab.5-2 Contrast of decolorant dosage on pilot testing and pilot scale

实验规模	色度去除率 (%)	PAC 用量 (mg/L)	平均脱色剂用量 (20min) (mg/L)	平均脱色剂用量 (10min) (mg/L)	平均脱色剂用量 (5min) (mg/L)
小试实验	100	120	120	120	120
中试实验	100	120	120	122	125

从表 5—2 中可知，当中试实验与小试实验色度去除率达到 99.8%，PAC 用量相同的情况下，中试实验混凝反应时间为 20min、10min 和 5min 时，1 升印

染废水所用脱色剂平均相差分别为 0mg、2mg 和 5mg。说明混凝反应时间对脱色剂的用量存在影响,当混凝反应时间达到一定时小试和中试脱色剂用量没有多少差别,当混凝反应时间减少时,脱色剂的用量会也随之增加。

以下实验中,脱色剂用量根据中试混凝反应时间的不同在小试的基础上分别加入上述的差值后与生化后的混凝效果作对比。尽量减少因混凝反应时间不同带来的误差。

5.3.2.生化反应对后续混凝脱色的影响

1 对有机脱色剂加入量的影响

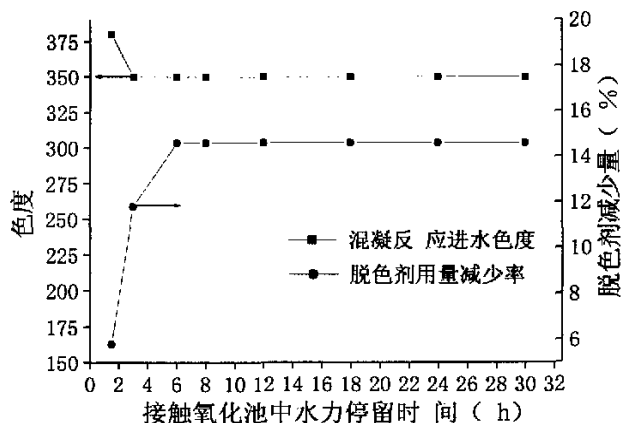
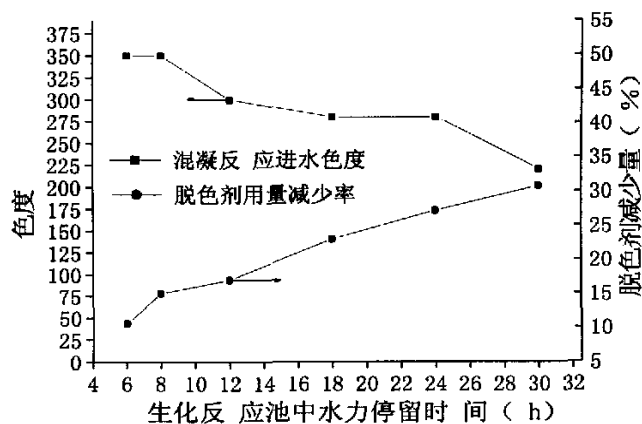


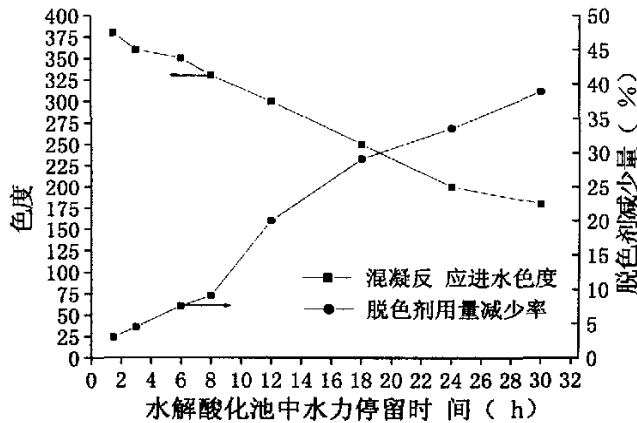
图 5-1 不同水力停留时间 (接触氧化池) 对后续混凝脱色剂用量的影响

Fig.5-1 Influenc of coagulate decolorant dosage on different HRT (contact oxidation)



5-2 不同水力停留时间 (水解酸化池—接触氧化池) 对后续混凝脱色剂用量的影响

Fig.5-2 Influenc of coagulate decolorant dosage on different HRT (hydrolytic acidification and contact oxidation)



5-3 不同水力停留时间（水解酸化池）对后续混凝脱色剂用量的影响

Fig.5-3 Influenc of coagulate decolorant dosage on different HRT (hydrolytic acidification)

从图 5-1, 5-2 和 5-3 可以看出, 色度曲线与脱色剂使用量减少率曲线几乎为对称关系, 即经过生化反应池后, 如进入混凝反应池的废水色度越低, 有机脱色剂的使用量减少就越多。

从第三章所进行的实验得出, 接触氧化法对以活性染料为主的印染废水色度的去除效果不是很好, 进入混凝反应池的废水的色度还是很高。所以有机脱色剂使用量减少较少, 如图 5-1 所示, 废水在接触氧化法中水力停留时间为 6h, 脱色剂的使用量减少 14.6%。随着水力停留时间的延长, 脱色剂的使用量并没有继续减少。

水解酸化—接触氧化工艺和水解酸化工艺中水解酸化对印染废水的色度的去除效果较好, 所示在同等水力停留时间的情况下, 对后续混凝脱色剂的减少量都比接触氧化法工艺的要高。如在生化池中水力停留时间为 24h 时, 水解酸化—接触氧化工艺和水解酸化工艺对后继混凝反应中脱色剂使用量减少分别为 27.2% 和 33.6%。并且随着停留时间的延长, 混凝反应中脱色剂的使用量减少越多。

三种组合工艺中, 在生化反应池水力停留时间 (大于 12h) 相同的情况下, 水解酸化—混凝脱色工艺与其它两种工艺比较, 脱色剂的使用量为最少。并随着水力停留时间的延长, 脱色剂使用量的差距就越大。

分析其原因是因为混凝实验中以去除废水的色度为目的, 当活性染料中的一部分在水解酸化池中, 被厌氧菌水解酸化, 各种发色基团和杂环在细菌酶的作用下裂解, 变成小分子物质, 水力停留时间越长, 裂解活性染料就越多, 而色度主要是那些没有被裂解的染料分子, 所以废水中的色度越来越低。有机脱色剂主要去除的是废水中没有裂解的活性染料分子。所以进入混凝反应池中的废水色度越低, 所需要的脱色剂也越少量。

2 对 COD_{Cr} 去除效果的影响

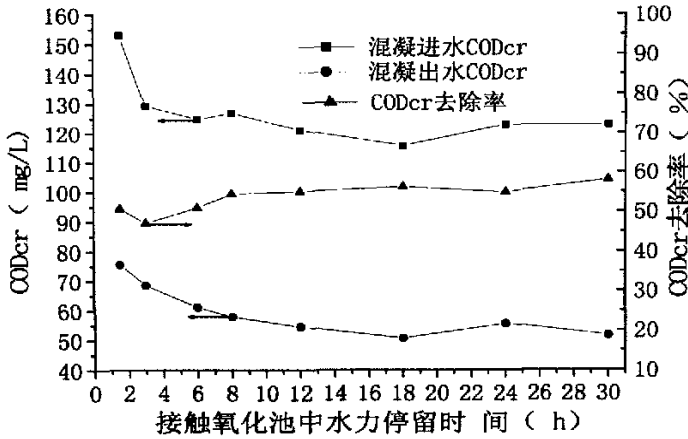
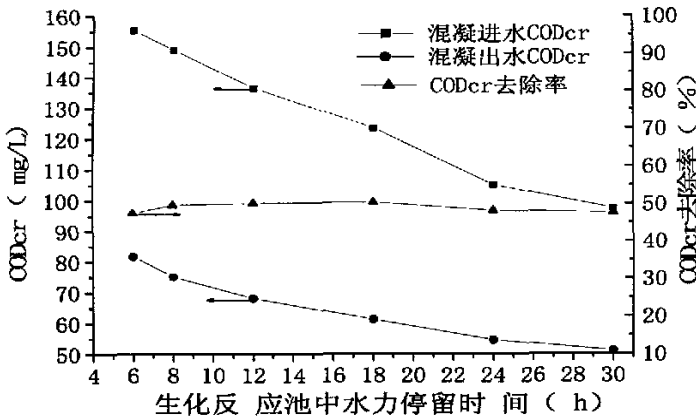


图 5-4 不同水力停留时间（接触氧化池）对后续混凝 COD_{Cr} 去除的影响

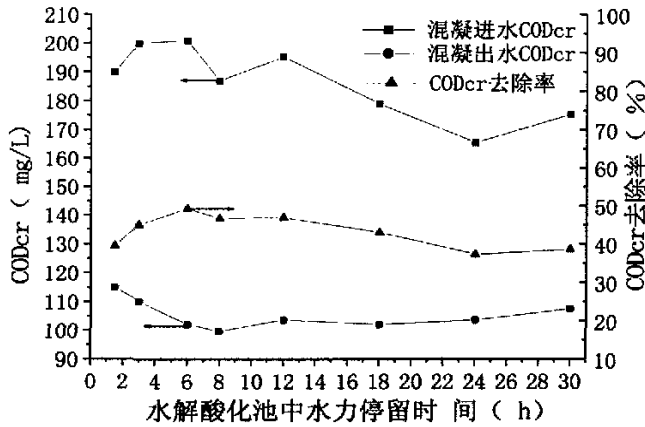
Fig.5-4 Influenc of COD_{Cr} removal on different HRT (contact oxidation)

所图 5-4 所示，由于经过接触氧化工艺好氧细菌的氧化分解，一些印染助剂被氧化分解，而活性染料不能被好氧细菌降解，所以废水在接触氧化池中的停留时间延长并不能继续降低进入混凝反应废水的 COD_{Cr} 。经接触氧化工艺后进入混凝反应池的废水 COD_{Cr} 在 120~130mg/L 之间，当在接触氧化池中水力停留时间为 6h 时， COD_{Cr} 去除率达到 51%，出水 COD_{Cr} 维持在 50~60mg/L 之间。分析原因主要是随着后继混凝反应中活性染料分子的去除， COD_{Cr} 随之下降。随着印染废水在接触氧化池中的水力停留时间的延长，混凝反应中 COD_{Cr} 去除率略有上升，但幅度不大。



5-5 不同水力停留时间（水解酸化池—接触氧化池）对后续混凝 COD_{Cr} 去除的影响

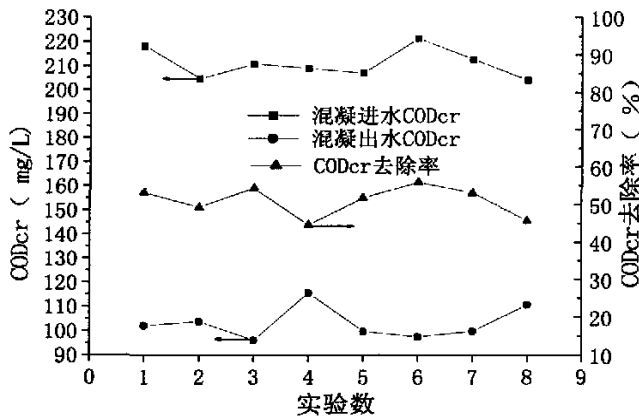
Fig.5-5 Influenc of COD_{Cr} removal on different hydraulic retention time (hydrolytic acidification and contact oxidation)



5-6 不同水力停留时间（水解酸化池）对后续混凝 COD_{Cr} 去除的影响

Fig.5-6 Influenc of COD_{Cr} removal on different HRT (hydrolytic acidification)

如图 5-6 所示，经水解酸化工艺后进入混凝反应池的废水 COD_{Cr} 在 160mg/L 以上，进入混凝反应池，混凝反应后出水的 COD_{Cr} 维持在 100mg/L~110 mg/L 之间，去除率在 37%~49% 之间。分析原因为水解酸化工艺只是在厌氧细菌的作用下裂解活性染料分子和一些染料助剂变为水分子物质，并不能使 COD_{Cr} 很大的去除。虽脱色剂用量减少，但脱色剂并不能去除染料裂解成的小分子物质，所以出水 COD_{Cr} 还较高。印染废水在水解酸化池中的水力停留时间的延长并不能降低混凝反应后出水的 COD_{Cr}。单从 COD_{Cr} 去除效果来看与不经水解酸化而直接混凝效果差不多，出水的 COD_{Cr} 都在 100mg/L 以上，偶尔低于 100mg/L，如图 5-7 为直接混凝反应，反应时间为 20min。直接混凝中未去除的 COD_{Cr} 主要为一些如醋酸氨水之类的小分子助剂，与水解酸化再混凝未被去除的 COD_{Cr} 有些不同。



5-7 印染废水直接混凝 COD_{Cr} 去除效果

Fig 5-7 Effect of COD_{Cr} removal on dyeing waste water by direct coagulation

水解酸化—接触氧化工艺对后继混凝脱色去除 COD_{Cr} 的效果上看，如图 5-5 所示，介于接触氧化工艺和水解酸化工艺之间，混凝反应 COD_{Cr} 去除率在

45%左右，出水 COD_{Cr} 维持在 80mg/L 以下，并随着在水解酸化池和接触氧化池中的停留时间延长下降。

三种组合工艺中，废水在生化反应池中水力停留时间为 6h 时，接触氧化—混凝脱色工艺和水解酸化—接触氧化—混凝脱色工艺出水都能达到国家污水一级排放标准。如单从 COD_{Cr} 去除效果看，接触氧化—混凝脱色工艺比另外两种工艺要好。

3 对混凝污泥产生量的影响及混凝 pH 值变化

从图 5-8, 5-9 和 5-10 可以看出，混凝反应前和后 pH 值都下降一些，在高 pH 范围内，下降大约为 0.5 个 pH 值，在较低的 pH 范围内下降约 1 个 pH 值。因为在 pH 较高时，降低 0.1 个 pH 要比 pH 较低时所需要酸多。混凝反应中 pH 值下降，主要是由于一部偏微酸的脱色剂的加入中和，另一部分是 PAC 的水解产生一些 H^+ 与水里的碱反应。

在三种组合工艺中，在相同的水力停留时间的情况下，接触氧化—混凝脱色工艺对 pH 的降低值比其它两种工艺要大，印染废水在接触氧化池中水力停留时间为 18h 时，最终出水 pH 值可以达到国家污水综合一级排放标准 (GB8978-1996)。

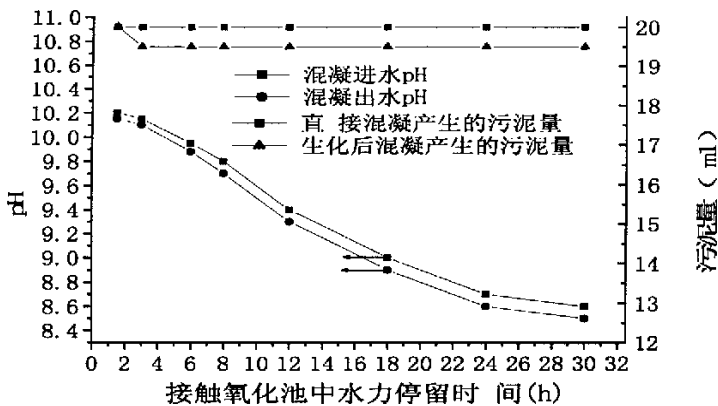
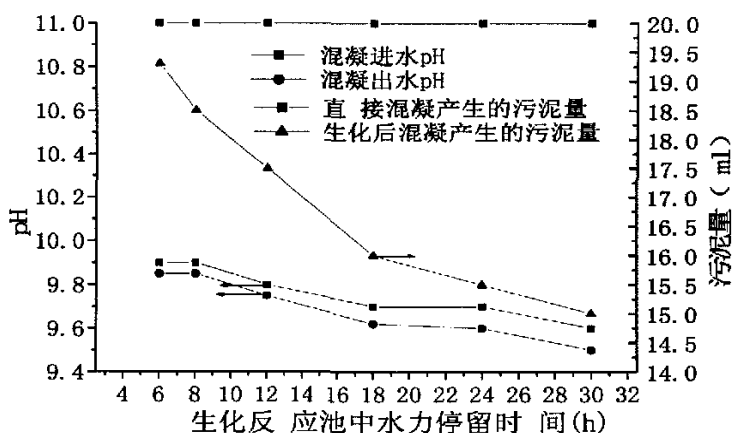


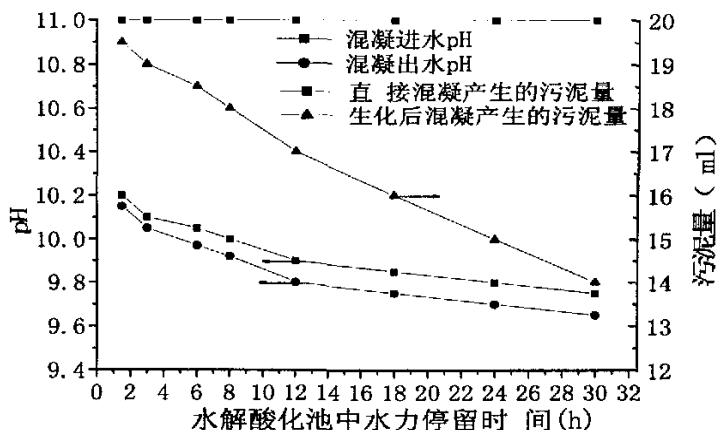
图 5-8 不同水力停留时间（接触氧化池）对后续混凝产生污泥量和 pH 值的影响

Fig.5-8 Influence of sludge yield and pH on different HRT (contact oxidation)



5-9 不同水力停留时间（水解酸化池—接触氧化池）对后续混凝产生污泥量和 pH 值的影响

Fig.5-9 Influence of sludge yield and pH on different HRT (hydrolytic acidification and contact oxidation)



5-10 不同水力停留时间（水解酸化池）对后续混凝产生污泥量和 pH 值的影响

Fig.5-10 Influence of sludge yield pH on different HRT (hydrolytic acidification)

从图 5-8 可知，经接触氧化工艺后的印染废水混凝脱色污泥的产生量为 19.5ml，与直接混凝产生的污泥量 20ml 相差不大。分析其原因，一方面是接触氧化工艺对染料没有多大的去除，大部分在混凝反应中与脱色剂反应形成污泥；另一方面是接触氧化池出水没有经过沉淀池，池中由于一些好氧生物膜的更新脱落，所以出水中还有一些生物膜絮体，与混凝反应产生的絮体一起沉淀。

从图 5-10 可知，印染废水在水解酸化池中水力停留时间越长，后续混凝反应所产生的污泥量就越少。当在水解酸化池中水力停留时为 24h 时，后续混凝脱色反应产生的污泥量为 15ml，是直接混凝脱色反应产生污泥量的 75%。分析其原因，一方面是厌氧生物膜生长缓慢，不轻易脱落，水解酸化出水所带的脱落的生物膜较少；另一方面染料被厌氧细菌在酶的作用下裂解成小分子物质，这些物质可能与脱色剂不产生絮体，而仍保留在废水中。在生化反应池相同水力停留时

间的条件下,水解酸化—接触氧化工艺对后续混凝脱色产生的污泥量较水解酸化工艺的要多一些。

5.4. 小结

(1) 在本中试实验的三种组合工艺中,水解酸化—混凝脱色工艺单位体积废水所需要的有机脱色剂的用量较其他二种组合工艺要少。并随着在生化反应池中水力停留时间的延长,脱色剂使用量的差距就越大。如水力停留时间为 24h 时,水解酸化—混凝脱色工艺脱色剂的用量可减少 33.6%,水解酸化—接触氧化—混凝脱色工艺脱色剂的用量减少 27.2%,而接触氧化—混凝脱色工艺脱色剂的用量减少只有 14.6%。

(2) 单从 COD_{Cr} 去除效果来看,三种组合工艺中,接触氧化—混凝脱色工艺对 COD_{Cr} 的去除效果最好。出水 COD_{Cr} 可以达到 50mg/L。而水解酸化—接触氧化—混凝脱色工艺随着水力停留时间的延长, COD_{Cr} 的去除效果就越好。水解酸化—混凝脱色工艺出水的 COD_{Cr} 不能达到国家污水综合一级排放标准 (GB8978-1996)。

(3) 在三种组合工艺中,在相同的水力停留时间的情况下,接触氧化—混凝脱色工艺对 pH 的降低值比其它两种工艺要大,印染废水在接触氧化池中水力停留时间为 18h 时,最终出水 pH 值可以达到国家污水综合一级排放标准 (GB8978-1996)。而水解酸化—混凝脱色工艺对 pH 的降低值最小。

(4) 在三种组合工艺中,水解酸化—混凝脱色工艺所产生的污泥量最少。而接触氧化—混凝脱色工艺与直接混凝脱色相比污泥量基本上没有减少。如在生化反应池水力停留时间为 24h 时,水解酸化—混凝脱色工艺所产生的污泥量为 15ml,接触氧化—混凝脱色工艺所产生的污泥量为 19.5ml,水解酸化—接触氧化—混凝脱色工艺所产生的污泥量为 15.5ml。

(5) 三种组合工艺中各有所长,接触氧化—混凝脱色组合工艺对 COD_{Cr} 去除和 pH 值下降都有好的效果。而水解酸化—混凝脱色组合工艺对有机脱色剂的使用量为最少。而水解酸化—接触氧化—混凝脱色组合工艺对这些水质指标的处理效果以及脱色剂的加入量介于另外两种组合工艺之间。

第六章 运行费用经济分析

本章以日处理量为 5000m³，主体采用土建工程为例，进行运行费用经济分析。本实验中采用的工艺流程为接触氧化—混凝脱色，水解酸化—接触氧化—混凝脱色，水解酸化—混凝脱色组合工艺以及直接混凝脱色工艺。三种组合工艺与直接混凝脱色工艺进行对比，运行费用经济分析从运行所需的费用包括电耗、药剂费用、管理费用进行比较。

6.1.不同工艺处理效果比较

表 6-1 不同工艺运行参数

Tab. 6-1 Operation parameters of different systems

项 目	工 艺			
	直接混凝脱色	接触氧化—混凝脱色	水解酸化—接触氧化—混凝脱色	水解酸化—混凝脱色
水力 调节池	24	10	8	4
停留 接触氧化池	—	6	18	—
时间 水解酸化池	—	—	6	24
(h) 混凝反应池	20min	20min	20min	20min
沉淀池	—	2	2	2
合计(h)	24.3	16.3	34.3	30.3
气水比		8 : 1	8 : 1	
说明	生化反应池可采用原大型调节池一部分改装而成，而混凝脱色反应池可采用现有的混凝反应池设施。			

表 6-2 不同工艺处理效果

Tab. 6-2 Operation results of different system

指 标	进 水 水 质	工 艺							
		直接混凝脱色		接触氧化—混 凝脱色		水解酸化—接 触氧化—混凝 脱色		水解酸化—混 凝脱色	
		出水 水质	去除率 %	出水 水质	去除 率%	出水 水质	去除 率%	出水 水质	去除 率%
COD _{Cr} (mg/L)	210	110	47.6	51	75.7	55	73.8	104	50.5
色度 (稀释倍 数)	400	<10	约 100	<10	约 100	<10	约 100	<10	约 100
pH	10.3	10.2	—	9.88	—	9.62	—	9.7	—
氨氮 (mg/l)	9.0	7.0	22.2	1.5	83.3	2.0	77.8	7.5	16.7
SS(mg/l)	90	20	77.8	20	77.8	20	77.8	20	77.8
S ²⁻ (mg/l)	<0.5	<0.5	—	<0.5	—	<0.5	—	1.8	—
说明	表中数据是实验运行过程中的平均值								

表 6-3 不同工艺药剂用量和污泥产生量比较

Tab. 6-3 Comparison of dosage and sludge production in different system

指 标	工 艺			
	直接混凝 脱色	接触氧化 — 混凝脱 色	水解酸化—接 触氧化—混凝 脱色	水解酸化— 混凝脱色
有机脱色剂 (kg/m ³)	0.12	0.103	0.087	0.080
PAC (kg/m ³)	0.12	0.1	0.087	0.080
PAM (kg/m ³)	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
含水率为 99% 污泥量 (L/m ³ 水)	20	19.5	16	15
压成含水 80% 的干泥量 (L/m ³ 水)	约 2	约 1.95	约 1.6	约 1.5

在所采用上述工艺运行参数 (表 6-1) 的情况下, 水解酸化—混凝脱色工艺单位体积废水所需要的有机脱色剂的用量较其他三种工艺要少, 比直接混凝脱色减少 33.6%, 如表 6-3 所示。但在出水水质方面, 水解酸化—混凝脱色工艺只比直接混凝稍微好一些, 但也没有达到国家污水排放一级排放标准 (GB8978-1996); 接触氧化—混凝脱色工艺对 COD_{Cr} 去除有好的效果, 出水水质除 pH 外都能达标, 如表 6-2 所示。在四种工艺中, 水解酸化—混凝脱色组合

工艺所产生的污泥量最少,但由于生化为水解酸化,一些高价硫被还原成低价硫离子,所以混凝后出水中 S^{2-} 比调节池中要高。

6.2. 运行费用比较

表 6-4 各工艺运行费用

Tab.6-4 Run expense of different system

各项费用	直接混凝	接触氧化—混凝 脱色组合工艺	水解酸化—接触 氧化—混凝脱色 组合工艺	水解酸化—混凝 脱色组合工艺
提升电费 (元/m ³)	0.1	0.1	0.1	0.1
搅拌电费 (元/m ³)	0.008	0.008	0.008	0.008
曝气费 (元/m ³)	0	0.2	0.2	0
脱色剂 (元/m ³)	0.72	0.615	0.524	0.478
PAC (元/m ³)	0.204	0.17	0.149	0.140
PAM (元/m ³)	0.01	0.01	0.01	0.01
管理费 (元/m ³)	0.025	0.025	0.025	0.025
压泥机电费 (元/m ³)	0.03	0.029	0.023	0.022
污泥处置 (元/m ³)	0.05	0.049	0.039	0.037
合计 (元/m ³)	1.147	1.206	1.078	0.82
说明	电费为 0.8 元/kw; 有机脱色剂: 6000 元/吨; PAC: 1700 元/吨; PAM: 20000 元/吨。			

从表 6-4 中可知,所有运行费用中,脱色剂费用占了各工艺运行费用的很大一部分,所以减少脱色剂的用量就可以很大地减少运行费用。接触氧化—混凝脱色组合工艺虽出水指标中色度和 COD_{Cr} 能够达标,但其吨水运行费用比直接混凝高了 0.059 元。水解酸化—接触氧化—混凝脱色组合工艺吨水运行费用比直接混凝低 0.069 元,出水水质中色度和 COD_{Cr} 能达标。水解酸化—混凝脱色组合工艺与直接混凝相比较,脱色剂费用减少了很大一部分,所在吨水运行费用减少了 0.327 元,其缺点就是和直接混凝一样,出水的各项主要指标都难以达标。这需要此后研究所解决的问题,在解决出水指标达标同时,所采用的后续工艺的运行费用越少越好。建议可采用对低 COD_{Cr} 有较高去除效果的曝气生物滤池进行实验。

结论与建议

1. 结论

本文以活性染料为主的印染废水为研究对象进行了一系列中试实验,可得出如下结论:

(1) 在接触氧化法、水解酸化—接触氧化法、水解酸化法三种生物处理方式各工艺运行参数下,其处理效果以及对后续混凝脱色的影响如表 1 所示:

表 1 各工艺运行参数及处理效果

Fig.1 Operation parameters and Operation results of different system

运行参数及处理效果		工 艺			
		直接混凝 脱色	接 触 氧 化 — 混 凝脱色	水解酸化— 接触氧化— 混凝脱色	水解酸化 — 混凝脱 色
	调节池	24	10	8	4
水力	接触氧化池	—	6	18	—
停留	水解酸化池	—	—	6	24
时间	混凝反应池	20min	20min	20min	20min
(h)	沉淀池	—	2	2	2
	合计(h)	24.3	16.3	34.3	30.3
	气水比	—	8 : 1	8 : 1	—
	生化色度去除率 (%)	—	12.5	33.3	50
	与直接混凝相比脱色剂的减少量 (%)	0	14.6	27.2	33.6
	污泥产生量 (ml (污泥) / L (废水))	20	19.5	15.5	15
	生化后 COD _{Cr} 去除率 (%)	—	41	51.61	19
	混凝反应后 COD _{Cr} 去除率 (%)	50	51	48.15	37.38
	最终出水 COD _{Cr} (mg/L)	108	61	54	104
	生化后 pH 值	—	9.95	9.7	9.8
	最终出水 pH 值	10.2	9.88	9.6	9.7
	吨水运行费用 (元)	1.147	1.206	1.078	0.82

(2) 混凝剂种类对废水处理效果的研究表明:一、对以活性染料为主的印染废水中色度的去除,硫酸铝和聚合氯化铝效果不理想,去除率分别为 29%和 38%。而硫酸亚铁和有机脱色剂对废水的色度有很高的去除率,分别达到 96%

和 99.8%。二、药剂用量和污泥量不同。为了分别达到色度 96% 和 99.8% 的去除效率, 硫酸亚铁的用量为有机脱色剂用量的五倍, 污泥的产生量为 2 倍。三、适用的 pH 值范围。有机脱色剂适用的 pH 值范围为 5 到 11, 能适应印染废水 pH 值大范围的波动, 而硫酸亚铁的 pH 值范围相对较窄, 要达到最佳去除效果, pH 值必需在 9.0 以上。硫酸铝和聚合氯化铝达到最佳去除效果的 pH 值分别在 5.0 和 7.0 左右。四、不同药剂形成的絮体及沉降时间不同。硫酸亚铁与染料分子形成的絮体密实, 沉降速度快, 只需要 5min; 而有机脱色剂与染料分子所形成的絮体稀疏且小, 沉降速度慢, 需要 15min。当在有机脱色剂后再加 PAC, 这时与染料分子形成的絮体变成密实, 沉降速度变快, 只需要 6min。

(3) 实验结果表明, 以活性染料为主的印染废水处理过程中, 在物化处理前使用生物处理能减少药剂的用量和污泥的产生量, 但是不同的生物处理方式对药剂用量和污泥产生量的减少程度不同, 且各种组合工艺的运行费用及其相应的出水指标也有一定的差异。单从对后续混凝脱色剂减少量来看, 因接触氧化工艺要耗电且对活性染料不具有很好地降解性, 在混凝脱色前生化反应中采用接触氧化工艺对于该种印染废水并不具有很好的经济性。

综上所述, 在以活性染料为主的同类型印染废水处理设计时可以结合该工程的特点, 参考本文的研究结果, 提出更为处理效果可靠, 且经济、合理、易行的设计方案。

2. 建议

本研究尚有不足之处, 建议在今后的工作中开展进一步的研究。主要有以下几个方面。

- (1) 微观上分析接触氧化池中活性染料结构分子的改变机理。
- (2) 从活性染料的化学结构角度研究染料厌氧降解细菌降解活性染料机理、产物、途径以及模式。
- (3) 可进一步完善水解酸化—混凝脱色组合工艺, 如在混凝脱色后增加对低污染物有很好去除效果的曝气生物滤池工艺, 使出水水质达到国家一级排放标准, 并使整套工艺运行费用低于直接混凝的运行费用。
- (4) 可考虑对该种印染废水进行回用的处理技术的研究。

参考文献

- [1] 杨书铭, 黄长盾编. 纺织印染工业废水治理技术. 化学工业出版社, 2002: 1—7
- [2] 沈安京. 我国纺织印染工业面临的挑战及其结构调整(一). 印染, 1999, 2: 50—52
- [3] 沈安京. 我国纺织印染工业面临的挑战及其结构调整(二). 印染, 1999, 3: 35—39
- [4] 国家环境保护总局科技标准司. 编著. 印染废水污染防治. 中国环境科学出版社, 2002: 39—62
- [5] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政等. 基础有机化学(下册). 高等教育出版社, 1995. 822—825.
- [6] 王萍. 印染废水处理方法的研究进展. 化工环保, 1997, 17(5): 273—277
- [7] 戴日成, 张统, 郭茜等. 印染废水水质特征及处理技术综述. 给水排水, 26(10): 33—37
- [8] 王振东, 张志祥. 印染废水的污染与控制. 环境科学与技术, 2001, 93: 19—23
- [9] 刘小平, 康思琦, 尹庚明. 印染废水的环境污染与清洁生产. 五邑大学学报(自然科学版), 2004, 18(3): 64—68
- [10] 王振东, 李琼, 段晓宏. 印染行业的环境污染与清洁生产. 环境保护, 2001, 9: 33—34
- [11] 王喜爱. 印染废水的治理及清洁生产. 中国测试技术, 2004, 30(4): 65
- [12] 肖刚, 王景国, 主编. 染料工业技术. 第1版, 化学工业出版社, 2004: 32
- [13] 杨薇, 杨新玮. 国内外活性染料进展. 染料工业, 2001, 38(2): 5—7
- [14] Bor-yann Chen. Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics. *Process biochemistry*, 2002, 38: 437—446
- [15] Nag A. Utilization of Charred Sawdust as an Adsorbent of Dyes. *Toxic Salts and Oil from Water. Process Safety and Environmental Protection*, 1995, 73(134): 299—304
- [16] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法. 化工环保, 2000, 20(1): 14—18
- [17] 傅平表, 程鸿德. 印染废水治理研究现状. 地质地球化学, 2001, 29(4): 86—91
- [18] 侯爱芹, 赵择卿. 印染废水脱色技术进展. 印染, 21(6): 40—43
- [19] Boon Hai Tan, Tjoon Tow Teng, A.K. Mohd Omar. Removal of Dyes and Industrial Dye Wastes by Magnesium Chloride. *Water Research*, 2000, 34(2): 597—601
- [20] 余刚, 杨志华, 祝万鹏, 等. 染料废水物理化学脱色技术的现状与进展. 环境科学, 1993, 15(4): 75—80
- [21] 郑曦, 陈日耀, 陈晓, 等. 电化学法生成 Fenton 试剂及其在工业染料废水降解脱色中的应用. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 72—76
- [22] 肖雪峰, 张雁秋. 染料废水脱色方法. 江苏环境科技, 2000, 13(3): 41—42

- [23] 罗海航. 絮凝和化学氧化法处理染料及印染废水研究的近况. 染料工业, 2001, 38(4): 42-46
- [24] 张宇峰, 滕洁, 张雪英, 等. 印染废水处理技术的研究进展. 工业水处理, 2003, 23(4): 23-27
- [25] 温阳, 钟俊波, 徐锁洪. 纳米二氧化钛粉体的制备及对染料脱色研究. 辽宁化工, 2004, 33(1): 18-20
- [26] W.Z.Tang and H.An UV/TiO₂ Photo-Catalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions. Chemosphere, 1995, 31(9):4157-4170.
- [27] X.Z.Li, M.Zhang. Decolorization and Biodegradability of Dyeing Wastewater Treated by a TiO₂-Sensitized Photo-Oxidation Process. Water Science Technology, 1996,34(9):49-55
- [28] 唐受印. 废水处理工程. 化学工业出版社,1998
- [29] 千代田建设(株). 千代田 Biofiner 废水处理装置. 中国化工环保学术交流会论文集,1991,25
- [30] Poonam Nigam, Ibrahim M.Banat, Dalel Singh, Etal. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. Process Chemistry, 1996,31(5):435-442
- [31] J.S.KNAPP, P.S.NEWBY. The Microbiological Decolorization of an Industrial Effluent Containing A Diazo-linked Chromophore. Water Research, 1995,29(7):1807-1809
- [32] 肖羽堂, 许建华, 陈伟, 等. 难生化降解的某丝绒印染废水处理新工艺(A/O₂)工程应用研究. 工业水处理, 1999,19(3):14
- [33] 闫庆松. 厌氧-好氧-煤渣吸附处理偶氮染料废水研究. 工业水处理, 2000,20(7):19-22
- [34] S.Sandhya, S.Padmavathy, K.Swaminathan.etal. Microaerophilic-aerobic Sequential Batch Reactor for Treatment of Azo Dyes Containing Simulated Wastewater. Process Biochemistry, 2005,40:885-890
- [35] Thongchai Panswad, Worrawit Luangdilok. Decolorization of Reactive Dyes with Different Molecular Structures Under Different Environmental Conditions. Water Research, 2000,34(17):4177-4184
- [36] C.B.Shaw, C.M.Carliell, A.D.Wheatley. Anaerobic/Aerobic Treatment of Coloured Textile Effluents Using Sequencing Batch Reactors. Water Research, 2002,36:1993-2001
- [37] 王东海, 文湘华, 钱易. SBR 在难降解有机物处理中的研究与应用. 中国给水排水, 1999,15(11):29
- [38] 黄民生, 孙萍, 朱莉. 微生物絮凝剂的研制及其絮凝条件. 环境科学, 2000,21(1):23-26
- [39] I.M.Banat, P.Nigam, G.McMullan. The Isolation of Thermophilic Bacterial Cultures Capable of Textile Dyes Decolorization. Environment International, 1997,23(4): 547-551

- [40] S.Sarnaik and P.Kanekar. Bio-Remediation of Color of Methyl Violet and Phenol from Factory Soil . *Journal of Applied Bacteriology*, 1995, 79(4):459—469
- [41] 秦培勇, 张通, 张晨鼎,等. 微生物絮凝剂及其絮凝机理的研究进展. 内蒙古工业大学学报, 2001, 20 (3) : 166—170
- [42] Ibrahim M. Banat, Poonam Nigam. MiCrobial Decolorization of Textile-Dye-Contain- ing Effluents: A Review. *Bioresource Technology*, 1996(58):217—227
- [43] 郑怀礼, 张海彦, 钱力, 等. 微生物絮凝剂的研究进展. 现代化工, 2003, 23 (10) : 22—24
- [44] 杨新玮, 罗钰言, 肖刚, 等编. 染料. 化工产品手册第4版, 化学工业出版社, 2005
- [45] 鲍雅菊. 生物接触氧化法处理印染废水的技术. 能源研究与利用, 1995, 3: 28—29
- [46] 娄金生, 姜广信, 于连清等. 酸化水解—接触氧化—生物炭法处理印染废水的应用. 给水排水, 1997, 23 (2) : 28—31
- [47] 邵云海, 蒋克彬. 水解与接触氧化工艺处理印染废水. 中国给水排水, 2001, 17 (8) : 53—55
- [48] 刘帅霞, 何松. 水解酸化—生物接触氧化工艺处理印染废水. 中国给水排水, 2002, 18 (11) : 75—76
- [49] 肖利. 两段生物接触氧化法处理印染废水的动力学研究. 东华大学 (硕士学位论文). 2002: 35—39
- [50] 吴为中, 王占生. 不同生物接触氧化法的净化效果及其生物膜特性的比较. 环境科学学报, 2000, 20 (增刊) : 44—50
- [51] J.W.Costerton. Introduction to biofilm. *International Journal of AntimiCrobial Agents*, 1999:217—221
- [52] V.Lazarova, J.Manem. Biofilm Characterization and Activity Analysis in Water and Wastewater Treatment. *Water Research*, 1995, 29(10):2227—2245
- [53] 王凯军. 厌氧(水解)—好氧处理工艺的理论与实践. 中国环境科学, 1998, 18(4): 337—340
- [54] 王立立, 刘焕彬, 胡勇有, 等. 填料层高度对曝气生物滤池工作性能的影响. 中国沼气, 2002, 20(4): 11—16
- [55] 沈耀良, 王宝贞. 水解酸化工艺及其应用研究. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(6):35—38
- [56] 贺延龄, 编著. 废水的厌氧生物处理. 第一版, 中国轻工业出版社, 北京, 2001: 16—23
- [57] 赵健良, 童昶, 沈耀良. 厌氧(水解酸化)—好氧生物处理工艺及其在我国难降解有机废水处理中的应用. 苏州大学学报(工科版), 2002, 22 (2) : 84—88
- [58] 钱易, 汤鸿霄, 文湘华, 编. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理 (下卷难降解有机物). 第一版, 中国环境科学出版社, 北京, 2000

- [59] Thongchai panswad. Worrawit luangdilok. Decolorization of Reactive Dyes with Different Molecular Structures Under Different Environmental Conditions. *Water Research*,34(17):4177—4184
- [60] 孙美琴, 彭超英, 梁多. 水解酸化预处理工艺及应用. *四川环境*, 2003, 22 (4) : 52—55
- [61] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的混凝脱色特性及机理分析. *东南大学学报(自然科学版)*, 2000, 30 (4) : 72—76
- [62] 肖劲忠. 印染废水混凝脱色药剂的选择与污泥干化的综合研究. *环境技术(增刊)*, 2003, 59 (2) : 59—60
- [63] 吴绍情等. 聚铝及其絮凝性. *工业水处理*, 1994, 14 (3) : 1—2
- [64] 崔蕴霞, 肖锦. 铝盐絮凝剂及其环境效应. *工业水处理*, 1998, 18 (3) : 6—9
- [65] 李凡修. 铝盐混凝剂作用机理研究进展. *工业水处理*, 1999, 19 (5) : 15—17
- [66] 孔庆安, 吴奇藩, 王超. 印染废水混凝脱色机理. *中国给水排水*, 1995, 11 (3) : 31—33
- [67] 司朝晕. 以活性染料为主的高碱性印染废水混凝脱色的试验研究. *环境科学与技术*, 1995, 4: 7—13
- [68] 余颖, 庄源益, 邹其猛. 聚合物与染料的相互作用. *环境科学进展*, 1999, 增刊: 99—105
- [69] 陶乃杰. *染整工程(第二册)*. 第一版, 纺织工业出版社, 1990
- [70] 邵青. 高效脱色絮凝剂脱色絮凝机理浅探及其应用. *工业水处理*, 2000, 20(2): 5—8
- [71] 余颖, 庄源益, 邹其猛等. 有机絮凝剂对水中染料的絮凝作用探讨. *环境化学*, 2000, 19 (2) : 142—148
- [72] 白晓慧. 印染废水处理技术及其进展. *印染*, 2000, 12:39—43

攻读硕士学位期间发表的学术论文

序号	作者（全体作者，按顺序排列）	题 目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文哪一部分（章、节）	被索引收录情况
1	黄瑞敏， 卢开聪， 林德贤， 秦四海， 戴国兵	曝气生物滤池对皮革废水中氨氮去除的研究	皮革化工 （中文核心期刊）	2005.6（已录用）		
2	黄瑞敏 卢开聪 林德贤 秦四海	印染废水处理中不同的生化方式对后续混凝脱色的影响		拟投稿	第五章	

致谢

值此论文完成之际，谨向导师黄瑞敏高工表达最衷心的感谢！不仅要感谢导师在我攻读硕士期间对我学习和研究工作的精心指导，更要感谢导师在我最困难时期对我的关心和爱护。感谢黄老师给予我攻读硕士的机会，并为我们提供良好的学习和工作环境；在学术上导师严谨的治学态度、敏捷的思维以及求实创新的精神深深地影响着我；在生活中，导师宽厚的为人、丰富的内涵和豁达乐观的人生态度，给予我许多启迪。导师潜移默化地影响，不仅令我在学业上有所进步，更深深地影响着我对人生的态度和追求。

在论文的完成过程中，还得到了林德贤、秦四海等同学的帮助，在此表示由衷地感谢。还要感谢玉蓉、王章霞、胡萃、青志鹏、谢春生、冼星莹等师弟师妹对我的支持。感谢所有给予我关心与指导的学院领导和老师。

真诚地感谢所有关心和支持我的环境 98 同学！

最后，我要深深地感谢我的父母及家人一直以来对我的关爱和鼓励，他们的支持永远是我前进的动力。

附录

表 1 国家污水综合排放标准 (GB8978—1996)

Fig.1 Integrated wastewater discharge standard (GB8978—1996)

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度	染料工业	50	180	—
		其它排污单位	50	80	—
3	悬浮物 (SS)	采矿、选矿、选煤工业	100	300	—
		脉金选矿	100	500	—
		边远地区砂金矿	100	800	—
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	70	200	400
4	五日生化需氧量 (BOD ₅)	甘蔗制糖、苧麻脱胶、湿法纤维板工业	30	100	600
		甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业	30	150	600
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	20	60	300
5	化学需氧量 (COD)	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	100	200	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		石油化工工业 (包括石油炼制)	100	150	500
		城镇二级污水处理厂	60	120	—
		其他排污单位	100	150	500
6	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	2.0
7	氨氮	医药原料药、染料、石油化工工业	15	50	—
		其他排污单位	15	25	—
8	磷酸盐 (以 P 计)	一切排污单位	0.5	1.0	—