

余琴芳, 余太平, 刘琪, 等. 印染工业园区污水处理厂深度处理工艺应用综述[J]. 净水技术, 2023, 42(5): 29-35.

YU Q F, YU T P, LIU Q, et al. Review of advanced treatment technology for printing and dyeing industrial WWTP [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5): 29-35.

印染工业园区污水处理厂深度处理工艺应用综述

余琴芳^{1,*}, 余太平², 刘琪¹, 刘海燕¹, 镇祥华¹

(1. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北武汉 430010; 2. 长江生态环保集团有限公司, 湖北武汉 430010)

摘要 文章针对印染工业园区污水处理厂深度处理的对象和目标, 结合工程实例和前期相关试验研究成果对深度处理工艺进行对比, 分析了臭氧(催化)氧化、芬顿氧化、活性炭吸附、曝气生物滤池(BAF)等深度处理工艺的处理效果及运行成本。工艺效果和经济性分析表明, “臭氧(催化)氧化+BAF”工艺应用最多, 活性炭吸附工艺效果有保证但是再生工艺占地大、运行较复杂, 芬顿工艺效果好但是药剂种类多、化学污泥产量高、运行成本较高。研究结果可为印染工业园区污水处理厂深度处理工艺选择提供参考。

关键词 印染废水 深度处理 工艺应用 难降解有机物 运行成本

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)05-0029-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.05.005

Review of Advanced Treatment Technology for Printing and Dyeing Industrial WWTP

YU Qinfang^{1,*}, YU Taiping², LIU Qi¹, LIU Haiyan¹, ZHEN Xianghua¹

(1. Central and Southern China Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430010, China;

2. Yangtze Ecology and Environment Co., Ltd., Wuhan 430010, China)

Abstract Aiming at the objects and goals of advanced treatment of printing and dyeing industrial wastewater treatment plants (WWTPs), advanced treatment processes of ozone (catalytic) oxidation, Fenton oxidation, activated carbon adsorption and aeration biological filtration are analyzed in this paper. On the basis of engineering examples and previous relevant experimental research results, the treatment effect and operating cost are analyzed. The process effect and economy analysis show that the "ozone (catalytic) oxidation + BAF" process is the most widely used. The activated carbon adsorption process has a guaranteed effect, but the regeneration process occupies a large area and the operation is complicated. The Fenton process is effective but is associated with many types of chemicals, high production of chemical sludge and high operating costs. The paper can be reference for the advanced treatment process selection of printing and dyeing industrial wastewater treatment plants.

Keywords printing and dyeing wastewater advanced treatment process application non-degradable organic matter operating costs

随着水污染防治进一步加严, 工业园区污水处理厂排放标准提高, 成分复杂的工业园区污水处理厂提标改造面临着更大的挑战。我国是纺织大国, 纺织染整(俗称印染)行业废水排放量是全国工业废水排放量的前4名。

印染工业废水难降解有机物浓度高、水质差异大^[1], 印染工业园区污水处理厂在确定工艺路线时可直接参考的工程案例少, 一般应该先进行试验研

究, 为工艺路线确定及设计参数选择提供依据。本文在对印染工业园区污水处理厂工程实例梳理的基础上, 结合前期相关试验研究成果, 对比分析了不同深度处理工艺在印染工业园区污水处理厂的应用情况和应用效果, 根据不同工艺的处理效果、适用性和经济性, 进行了深度处理工艺推荐, 以期对印染工业园区污水处理厂工艺选择提供参考。

1 深度处理对象、目标及工艺

印染工艺一般包括前处理(退浆、煮练、漂白、丝光)、染色、印花和整理等工序, 随着印染行业不断发展, 化学合成原料(助剂和染料)的使用量也不

[收稿日期] 2022-05-13

[通信作者] 余琴芳(1992—), 女, 硕士, 研究方向为市政给水及污水处理, E-mail: 602306910@qq.com。

断加大。前处理、染色、印花、整理各工序都会使用助剂,不同工序段使用的助剂种类和用量不同,大量的助剂在印染规程中进入到废水^[2],使用染料的染色工序会排放大量废水,少部分染料会进入废水中。

据调研,印染工业园区污水处理厂进水中污染物主要为有机物(以 COD_{Cr} 计)、色度、总氮、氨氮等,主要污染物来源、处理手段及难度等如表 1 所示,主要难度是 COD_{Cr} 的去除如何兼顾高效和低成本,因此,本文主要聚焦 COD_{Cr} 的去除。另外,不同的印染原料、设备、工艺、季节等条件,均会导致废水的组成有巨大的差异^[3],而不同园区印染企业类型及占比等不同,园区污水处理厂进水 COD_{Cr} 浓度、成分存在差异,其处理难度有所不同,需要“具体问题具体分析”。目前,印染工业园区污水处理厂提标改造后多采用“预处理-生物处理-深度处理”的三级处理模式使出水达标,一级处理和二级处理工艺基本类似,常用“格栅-调节池-混凝初沉池-水解酸化池-生物池-二沉池”,而深度处理工艺有所不同,对于进水中难降解有机物浓度高的污水处理厂,要满足一级 A 标准(COD_{Cr} ≤ 50 mg/L)甚至更严的地

方标准(如 COD_{Cr} ≤ 40 mg/L),深度处理工艺选择如何兼顾达标与经济值得探讨。

印染工业废水中的 COD_{Cr} 主要来源于助剂和染料,另外还掺杂织物本身的脱落物质,其中对 COD_{Cr} 贡献最大的是印染过程中添加的助剂^[2]。助剂和染料的品种很多,印染过程中有机助剂用量约为渗透剂占 1%、皂洗剂占 1%、固色剂占 1%、软油占 3%。助剂大部分是表面活性剂,直链和脂肪族的表面活性剂(如脂肪醇聚氧乙烯)能生物降解,而含有芳香环的表面活性剂较难生物降解;染料多以杂环或芳烃为母体,包含各种显色和极性基团;印染废水中的难降解有机物包括多环芳烃、多氯联苯、杂环类化合物、酚类等,芳香环需加氢饱和后才能开环,并进一步发生裂化反应^[4]从而被去除,印染废水中难降解有机物含量高且可生化性低^[5]。因此,二级生化处理出水中含有难降解的芳香族和杂环类助剂和染料。另外,二级生化处理中微生物生长代谢会产生微生物代谢产物,较难被生物降解,因此,二级处理出水中含有溶解性微生物代谢产物,成分为多环结构的大分子腐殖质类物质^[6-7]。

表 1 印染废水主要污染物来源与处理

Tab. 1 Source and Treatment of Main Pollutants in Printing and Dyeing Wastewater

污染物种类	来源	处理方法	处理难度
COD _{Cr}	助剂、染料、织物等	生物处理、混凝沉淀、高级氧化、吸附等	芳香环的裂解,不同污水厂 COD _{Cr} 来源和成分有差异,需要个例分析,兼顾高效与低成本
色度	染料等	厌氧生物处理、高级氧化等	破坏发色基团结构, COD _{Cr} 能达标的情况下一般不存在色度问题
氨氮/总氮	助剂、染料等	常规硝化反硝化	将印染废水中难降解有机物转化为可生物利用的反硝化碳源

综上,印染工业园区污水处理厂二级出水 COD_{Cr} 主要为以芳香环、杂环为主的大分子有机物,且常含有极性基团、水溶性强。针对难降解 COD_{Cr} 去除的印染工业废水深度处理工艺主要包括高级氧化、吸附、强化生物处理、膜处理等^[3,8]。针对各深度处理技术的优点和不足,近几年工程应用研究重点主要为以下两方面。(1)各深度处理技术的改进。近年来,企业研发了高效臭氧催化氧化反应器^[9-10],注重高效催化剂和高效臭氧溶气效率的研究;研发了高效芬顿反应器,如三相催化氧化芬顿^[11],注重采用催化促进氧化;研发了高效生物反应器,注重特效菌群和高效生物载体的研发。(2)工艺组合优化。如高级氧化与曝气生物滤池(BAF)的组合、膜法与高级氧化的组合等^[12-13],针对处理要求和不同深度处理工艺的特征进行高效组合。

深度处理是工艺达标的最后保障,不同深度处理工艺的效果有所不同,工艺选择时要综合考虑成本、运行难度、稳定达标可靠性等因素,结合试验研究合理确定工艺。

2 印染废水深度处理工程案例的工艺分析

为满足一级 A 排放标准(COD_{Cr} ≤ 50 mg/L),近年来很多印染工业园区污水处理厂进行了提标工程,部分工程案例如表 2 所示^[14-20],本文从深度处理工艺的处理效果及达标稳定性、运行成本等方面进行比较分析。

2.1 不同工艺处理效果比较

根据笔者单位设计案例及表 2 案例可知,印染废水处理最常用深度处理工艺为“臭氧+BAF”,其次为芬顿工艺。不同工艺有其适用性,实际工程应用中常通过组合工艺实现技术和经济最优。针对难

表 2 部分印染工业园区污水处理厂深度处理工艺
Tab. 2 Advanced Treatment Process of Partial Printing and Dyeing Industrial WWTPs

案例编号	进水组成	处理规模/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	深度处理工艺	深度处理进水 $\text{COD}_{\text{Cr}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水 $\text{COD}_{\text{Cr}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	深度处理运行成本/ $(\text{元} \cdot \text{m}^{-3})$
1	纺织印染废水为主,少量生活污水	6.75 万	臭氧+BAF	72(均值)	45(均值)	0.52*
2	全部为印染废水	2.4 万	臭氧催化+BAF	72~107	33~49	0.47*
3	印染废水占比为 78%,其他工业废水占比为 22%	4.8 万	臭氧+活性炭 BAF	-	45~48	-
4	印染废水占比为 64%,其他工业废水占比为 16%,生活污水占比为 20%	3 万	芬顿+BAF	63(均值)	30(均值) 40(最高)	0.60
5	印染废水占比为 80%,化工废水占比为 12%,生活污水占比为 8%	30 万	三相催化氧化芬顿+滤池	110~158	36~43	0.95
6	印染废水为主	15 万	助滤+粉炭吸附过滤	49~83	28~42	0.45**
7	印染废水占比为 90%,其他工业废水和生活污水占比为 10%	10 万	活性炭吸附滤池	90	40	0.50**
8	印染废水	20 万	BAF+砂滤池	68~89	32~38	0.07

注: * 为方便比较,统一按臭氧发生采用空气源、电费为 0.6 元/($\text{kW} \cdot \text{h}$) 计算成本,运行成本主要包括制氧机、臭氧发生器、曝气风机等的电费; ** 按活性炭厂内再生计算运行成本,主要包括活性炭再生费用和损耗费用,新活性炭价格按 7 000 元/t 计算。

降解有机物深度处理,本文结合案例对常用的臭氧氧化及类芬顿氧化等高级氧化工艺、效果好的活性炭类吸附工艺,以及成本较低的 BAF 工艺进行探讨。

(1) 臭氧工艺

高级氧化工艺是以 $\cdot\text{OH}$ 为主要氧化剂,将结构稳定难被微生物分解的有机物转化为低分子有机物,甚至能够降解为 CO_2 、 H_2O ,污水深度处理中以臭氧氧化和芬顿氧化应用最广^[21-22]。同时,臭氧氧化常与 BAF 工艺联用,后置的 BAF 可将臭氧氧化产生的醛、酮、羧酸等物质进行生物降解,进一步降低 COD_{Cr} 。

表 2 的案例 1~3 中采用“臭氧(催化)氧化+(活性炭)BAF”工艺处理生化出水,出水水质满足一级 A 标准。案例 1 二级出水 COD_{Cr} 质量浓度为 72 mg/L,臭氧投加量为 50 mg/L,BAF 出水 COD_{Cr} 质量浓度为 45 mg/L;案例 2 二级出水 COD_{Cr} 质量浓度为 72~107 mg/L(平均值为 87 mg/L)、臭氧投加量为 25 mg/L,BAF 出水 COD_{Cr} 质量浓度为 33~49 mg/L(平均值为 41 mg/L);案例 3 活性炭 BAF 出水 COD_{Cr} 质量浓度为 45~48 mg/L。

臭氧氧化主要有两种途径:(a) 臭氧直接氧化有机物,具有选择性,一般攻击不饱和官能团,如芳香环等;(b) 臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与水中有机物进行反应,一般没有选择性,效率高^[23]。在没有催化剂且 pH 不为碱性的情况下,臭氧氧化产生的

$\cdot\text{OH}$ 少,主要通过途径(a) 选择性攻击芳香环生成脂肪族醛、酮、羧酸等,苯环上有甲基取代时反应更快,烷烃、氯代烷烃、饱和醇、苯、甲苯等几乎不与臭氧直接反应,多环芳烃、酚类与臭氧反应较快。因此,臭氧直接氧化工艺对 COD_{Cr} 的去除效果与有机物的种类有关,采用臭氧直接氧化处理时应进行试验验证其处理效果。

鉴于臭氧直接氧化的局限性,常采用催化剂促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,通过途径(b) 将臭氧直接氧化效率低的有机物进行氧化,提高 COD_{Cr} 的去除率。在浙江某个以印染和染料废水为主的污水处理厂进行的深度处理中试试验,采用“臭氧氧化+BAF”工艺,在没有催化剂的情况下,无催化的臭氧氧化所能去除的有机物有限,投加去除比($\Delta\text{COD}_{\text{Cr}} : \text{O}_3$) 约为 1:2,即每去除 1 kg 的 COD_{Cr} 需要投加 2 kg 的臭氧;而采用某公司的臭氧催化氧化装置对 COD_{Cr} 的投加去除比($\Delta\text{COD}_{\text{Cr}} : \text{O}_3$) 约为 1:1,采用臭氧催化氧化工艺能减少臭氧投加量。

上述案例及研究表明,印染工业园区污水处理厂为满足一级 A 排放标准,根据生化出水水质,深度处理可采用臭氧直接氧化或臭氧催化氧化工艺。臭氧催化氧化相对于臭氧直接氧化,处理效果更好,可以降低臭氧投加量,从而降低运行成本,但其建设投资成本有所增加。另外,市面上臭氧催化氧化的催化剂和工艺包有很多,效果差别较大,采用高效的

臭氧催化剂或工艺包是提高效果的关键之一。

(2) 芬顿工艺

芬顿工艺氧化能力强,适用范围广,但是需要投加大量药剂,药剂费用较高且污泥产量大^[24]。案例4改造前已建BAF工艺,改造新建芬顿系统,即构成“芬顿+BAF”深度处理工艺,将二级出水COD_{Cr}质量浓度均值由63 mg/L降低到30 mg/L。案例5采用三相催化氧化芬顿工艺,将二级出水COD_{Cr}质量浓度由110~158 mg/L(均值为135 mg/L)降低到36~43 mg/L(均值为39 mg/L)。

芬顿工艺药剂投加大,会产生大量化学污泥,药剂费和污泥处理费使芬顿工艺运行成本高。笔者在浙江某个以印染和染料废水为主的污水处理厂进行不同形式芬顿深度处理试验,该厂进水中印染废水占44%、染料化工废水占29%、医药等化工废水占19%,非常难处理,传统芬顿氧化处理效果较差,COD_{Cr}的去除量为25~30 mg/L,去除率为20%~30%。而三相催化氧化芬顿效果较好,COD_{Cr}去除率为40%~50%。采用高效的催化类芬顿工艺,对同样的水处理目标可以降低药剂投加量从而降低运行成本。高效的三相催化氧化芬顿已有一定的工程应用,而光芬顿、电芬顿等由于其种种限值因素,还未有大型工程化应用。

(3) 吸附工艺

吸附工艺利用吸附剂多孔的表面特性,污染物被吸附浓集在多孔吸附剂表面上。常用吸附剂为活性炭和活性焦,工艺形式包括直接投加粉末活性炭^[18]或者颗粒活性炭滤池^[25],对难降解溶解性有机物的去除非常有效。

吸附剂吸附容量有限,投加粉末活性炭吸附污染物会产生大量污泥,颗粒床滤池中活性炭需要经常再生,操作复杂且费用昂贵,限制了吸附法在工程中的应用。《煤质颗粒活性炭 净化水用煤质颗粒活性炭》(GB/T 7701.2—2008)和《木质净水用活性炭》(GB/T 13803.2—1999)规定的亚甲基蓝吸附值分别为 ≥ 120 mg/g和 ≥ 135 mg/g。新活性炭成本为7 000元/t左右,活性炭再生一般采用再生炉热再生,再生成本(包括设备费、燃料动力费等)通常为新炭成本的50%左右,即3 500元/t。

案例6深度处理工艺中的粉炭吸附过滤工艺投加粉末活性炭100 mg/L去除了约15 mg/L的COD_{Cr}(33~57 mg/L降至28~45 mg/L),COD_{Cr}吸附

量为150 mg/g。案例7中活性炭COD_{Cr}吸附容量为153 mg/g,动态试验穿透时吸附量为121 mg/g,吸附容量利用率为80%。另外,案例5的污水处理厂进行工艺选择试验时进行了粉末活性炭吸附中试试验,试验中投加再生粉末活性炭200 mg/L去除了44 mg/L的COD_{Cr}(120 mg/L降至76 mg/L),COD_{Cr}吸附量为220 mg/g。一般活性炭吸附工艺进水COD_{Cr}越高,该工艺的COD_{Cr}去除量越高,单位活性炭的COD_{Cr}去除量越高。

粉末活性炭吸附通过调整炭投加量可以满足不同处理要求,可满足现行最严格的污水处理出水COD_{Cr}标准。

(4) 生物强化工艺

生物强化工艺常用BAF工艺,BAF工艺相较于其他深度处理工艺经济性更好,但其用于深度处理效果有限、抗冲击能力差^[26-27]。BAF一般与臭氧氧化工艺联用,可将臭氧氧化产生的可生物降解有机物去除,进一步降低COD_{Cr}。BAF工艺运行成本低,小于0.1元/m³。

案例3提标前已有臭氧氧化,提标工程增加活性炭BAF,将COD_{Cr}质量浓度从50~52 mg/L进一步降低到45~48 mg/L;案例4增加芬顿进行改造前深度处理为BAF工艺,但是生化池出水中有机物难降解,BAF处理效果极为有限,长期停运;案例8深度处理采用BAF工艺将二级出水COD_{Cr}质量浓度从68~89 mg/L降低到32~38 mg/L。比较这3个案例发现,BAF工艺用于二级出水的深度处理效果差异很大,这与不同厂的水质差异及运行水平有关,二级处理后残留的多为难降解有机物,BOD₅浓度非常低,BAF中生物膜的生长是一个运行难点,BAF运行调试初期常投加碳源等营养物质进行挂膜。

浙江某个进水以印染和染料废水为主的污水处理厂,深度处理工艺采用“三相催化氧化芬顿+活性焦滤池”工艺,活性焦滤池空床停留时间约为1 h,已运行近3年,期间没有更换活性焦,仍有很好的COD_{Cr}去除效果,COD_{Cr}去除量约为20 mg/L。研究^[28]发现,在生物滤池中,相比于陶粒等其他填料,活性炭表面生物膜中生物种类较多、数量较大。这可能是活性炭(焦)表面丰富的孔隙结构为微生物提供亲和稳定的载体,形成高生物量、高生物活性的成效稳定生物膜,起到生物强化作用。

某司研发的高效 BAF, 将高效特种微生物接种于高效生物载体上形成高效生物膜, 从而去除工业废水中经二级生化处理后仍残留的难降解有机物, 用于石化废水深度处理, 可满足 $COD_{Cr} \leq 30 \text{ mg/L}$ 的标准^[29-30]。因此, 生物强化工艺的优化方向包括针对特征工业废水的高效特种微生物的培养驯化以及高效生物载体的改良优化。

(5) 不同工艺处理效果比较

比较上述案例的出水水质可发现, 对较难处理的印染工业园区综合废水, 没有催化的臭氧直接氧化效果有限, 而臭氧催化氧化、芬顿、活性炭吸附工艺的出水 COD_{Cr} 可以更低, 可以用于实现 $COD_{Cr} \leq 40 \text{ mg/L}$ 或更严的出水标准。活性炭吸附能去除水中绝大部分有机污染物, 芬顿氧化和臭氧催化氧化可以氧化水中大部分有机物, 臭氧直接氧化具有选择性, 氧化能力相对较弱, BAF 工艺氧化能力更弱。能去除有机物的种类一般为活性炭吸附 > 芬顿氧化 > 臭氧催化氧化 > 臭氧直接氧化。

活性炭丰富的孔隙结构为其吸附污染物提供了强大的动力, 污水中含有多种物质, 活性炭类吸附剂在污水处理中的吸附作用很复杂, 活性炭的孔径分布、表面积和表面化学组成、污水中的共存物等都是影响因素。活性炭对 COD_{Cr} 的吸附去除基本可认为是无选择的, 可通过调整粉炭投加量或活性炭吸附滤池停留时间, 实现想要的出水 COD_{Cr} 水质, 亦可实现出水 COD_{Cr} 质量浓度低至 20 mg/L 。芬顿氧化、臭氧氧化能达到的出水 COD_{Cr} 浓度取决于水中 COD_{Cr} 的种类及药剂投加量。BAF 用于难降解印染工业废水的深度处理一般与臭氧氧化联用, 单独使用时可接种高效特种微生物强化处理效果。

2.2 深度处理工艺运行成本比较

对于臭氧工艺, 臭氧制备气源采用纯氧源运行成本高于空气源; 对于活性炭吸附工艺, 采用活性炭再生成本低于换新炭。据调研, 现采用活性炭吸附工艺的污水处理厂多配套建设再生工艺, 下文按臭氧制备采用空气源、活性炭采用再生进行成本对比分析。

案例 5 采用三相催化氧化芬顿工艺的成本为 0.95 元/m^3 , 二级出水 COD_{Cr} 大大高于其他案例, 水质更难处理; 案例 8 采用 BAF 工艺成本为 0.07 元/m^3 , 深度处理仅采用 BAF 即能达标, 水质较易处理; 其他案例成本为 $0.4 \sim 0.6 \text{ 元/m}^3$ 。除了与处理工艺相关, 单位水量运行成本还与处理规模、 COD_{Cr} 去除量等因素相关, 因此, 不同案例无法进行直接比较。

比较“臭氧催化氧化+BAF”、活性炭吸附、芬顿氧化这 3 种工艺, 工艺一的运行费用主要为电费 (制氧机、臭氧发生器、风机等的电耗), 工艺二的运行费用主要为活性炭损耗费用和炭再生费用 (主要为天然气和电费), 工艺三的运行费用主要为药剂费、污泥处置费和电费。3 种工艺运行费用种类不同, 经济性还受各种费用价格影响。一般来说, “臭氧催化氧化+BAF” 工艺的成本最低, 其次是建设活性炭再生工艺的活性炭吸附, 芬顿氧化成本最高。

2.3 深度处理工艺选择

满足高排放标准的印染工业园区污水处理厂的工艺选择, 往往工艺流程长、投资和运行成本高, 要同时考虑水质稳定达标和节约成本。

根据上述工程调研和相关试验研究, 印染工业园区污水处理厂 COD_{Cr} 满足一级 A 排放标准时, 深度处理工艺最常用臭氧 (催化) 氧化+BAF, 芬顿氧化、活性炭吸附有少量应用, 每种工艺的优缺点及根据工程应用实践推荐的应用场景如表 3 所示。

表 3 各类深度处理工艺特点
Tab. 3 Characteristics of Various Advanced Treatment Process

工艺	优势	存在问题	建议应用场景
臭氧氧化+BAF	工艺成熟, 调节方便, 不产生污泥	对有机物氧化有选择性, COD_{Cr} 去除效果有限	二级生化出水 COD_{Cr} 较低, 需要的臭氧投加量不高
臭氧催化氧化+BAF	处理效果好, 运行成本降低, 不产生污泥	高效催化剂的筛选、催化剂价格、工艺包受厂家专利限制, 反应器较复杂	有可靠的催化剂或工艺包来源且成本合理
芬顿氧化	效果稳定, 抗水质冲击负荷能力强	外加药剂多, 化学污泥量大, 运行成本较高	建议用于二级生化出水 COD_{Cr} 较高的“难处理”的水或水质波动较大的污水处理厂
活性炭吸附	处理效果好, 抗水质冲击负荷能力强	吸附量有限, 再生工艺占地较大, 再生程序较复杂	建议用于出水标准很高的污水处理厂, 或在工艺最后作为把关, 用其去除的 COD_{Cr} 不宜过高

从稳定达标的技术性和经济性等因素综合考虑,以满足一级 A 标准为目标,当生化出水 COD_{Cr} 质量浓度为 60~80 mg/L 时,推荐采用“臭氧氧化+BAF”工艺,有可靠的催化剂或工艺包来源且成本合理时可采用臭氧催化氧化。芬顿氧化和活性炭吸附建议用于更严苛的场景,以免“大材小用”。

不同印染工业园区污水处理厂水质有所差异,各工艺对 COD_{Cr} 的去除效果有所差异,工艺确定前建议先进行试验验证。

3 结语

(1) 满足印染工业园区污水达标排放的各深度处理工艺,“臭氧(催化)氧化+BAF”工艺应用最多,活性炭吸附工艺效果有保证但是再生工艺占地大、运行较复杂,芬顿工艺效果较好但是药剂种类多、化学污泥产量高、运行成本较高。

(2) 要重视生物处理工艺,通过研发选用高效生物填料、强化高效特种微生物从而强化生物作用,使生物处理在难降解工业废水深度处理阶段发挥更大的作用。

(3) 污染物有差异,各工艺皆有其特点,工艺联用要适宜。工艺选择要精准,避免“大材小用”增加成本,工艺确定前建议先进行试验研究。

参考文献

- [1] 薛罡. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17.
XUE G. Technology progress of dyeing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 10-17.
- [2] 陈红, 李响, 薛罡, 等. 当前印染废水治理中的关键问题[J]. 工业水处理, 2015, 35(10): 16-19.
CHEN H, LI X, XUE G, et al. Key problems in present printing and dyeing wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(10): 16-19.
- [3] 杨明, 刘琪, 孙健, 等. 印染废水深度处理研究及应用进展[J]. 净水技术, 2020, 39(10): 109-115.
YANG M, LIU Q, SUN J, et al. Research and application progress of advanced treatment of dyeing wastewater[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(10): 109-115.
- [4] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84-94.
REN N Q, ZHOU X J, GUO W Q, et al. A review on treatment methods of dye wastewater[J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 84-94.
- [5] 周静. 纺织印染废水处理工程实例[J]. 印染助剂, 2019, 36(8): 45-47.

- ZHOU J. Examples of textile printing and dyeing wastewater treatment project[J]. Textile Auxiliaries, 2019, 36(8): 45-47.
- [6] 陈飞. 活性污泥胞外聚合物的分层组分及微生物代谢产物特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
CHEN F. Characteristics of extracellular polymeric substances' layered components and the soluble microbial products in activated sludge process [D]. Xi' an; Xi' an University of Architecture and Technology, 2015.
- [7] 赵逊. 好氧过程微生物代谢产物分子量特性及降解研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2014.
ZHAO X. Research on character of molecular weight and degraation for SMP during the aerobic process [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2014.
- [8] 陶彬彬, 何小峰, 何江伟, 等. 印染废水深度处理工艺现状及发展趋势[J]. 天津化工, 2019, 33(6): 4-6.
TAO B B, HE X F, HE J W, et al. Present situation and development trend of advanced treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Tianjin Chemical Industry, 2019, 33(6): 4-6.
- [9] 战树岩. 臭氧催化反应装置: CN111533326B[P]. 2020-10-20.
ZHAN S Y. Ozone catalytic reaction unit: CN111533326B[P]. 2020-10-20.
- [10] 周国海, 陈冲, 梁剑锋, 等. 一种高效臭氧催化氧化反应集成装置: CN214400042U[P]. 2021-10-15.
ZHOU G H, CHEN C, LIANG J F, et al. An integrated device for an efficient ozone-catalyzed oxidation reaction: CN214400042U [P]. 2021-10-15.
- [11] 田宝凤, 江双双, 秦志兵. 一种 SKL-三相催化氧化反应器: CN205294899U[P]. 2016-06-08.
TIAN B F, JIANG S S, QIN Z B. A reactor of SKL- three-phase catalytic oxidation: CN205294899U [P]. 2016-06-08.
- [12] 汝伟, 张建斌, 钱伟杰, 等. MBR-Fenton 催化氧化组合工艺深度处理印染废水[J]. 环境工程, 2021, 39(11): 149-153, 158.
RU W, ZHANG J B, QIAN W J, et al. Application of MBR-Fenton catalytic oxidation combined process in advanced treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(11): 149-153, 158.
- [13] 刘琪, 余琴芳, 许江军, 等. Fenton-臭氧组合工艺深度处理工业园区废水试验[J]. 净水技术, 2022, 41(2): 95-102, 167.
LIU Q, YU Q F, XU J J, et al. Experiment on advanced wastewater treatment in industrial park by combined process of Fenton-ozone [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(2): 95-102, 167.
- [14] 蒋彬, 王鸿儒, 袁绍春, 等. 印染废水深度处理工程实例[J]. 工业水处理, 2018, 38(11): 96-99.
JIANG B, WANG H R, YUAN S C, et al. Case study on the

- advanced treatment of printing and dyeing wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(11): 96-99.
- [15] 杜希, 陈浩, 谢伟东, 等. 印染废水出水 COD 提标的工程实例[J]. *工业水处理*, 2019, 39(3): 99-102.
- DU X, CHEN H, XIE W D, et al. Example on the upgrading project of effluent COD from dyeing and printing wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(3): 99-102.
- [16] 张如锋, 吴玮, 许芬, 等. 印染废水高占比污水处理厂提标改造实例[J]. *水处理技术*, 2020, 46(11): 137-140.
- ZHANG R F, WU W, XU F, et al. An example of upgrading and reconstruction project of a high proportion of dyeing wastewater treatment plant[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(11): 137-140.
- [17] 许晓明, 刘金虎. 以印染废水为主的污水处理厂改造工程案例[J]. *中国市政工程*, 2020(4): 34-37, 101.
- XU X M, LIU J H. Case study of wastewater treatment plant renovation project based on printing & dyeing wastewater[J]. *China Municipal Engineering*, 2020(4): 34-37, 101.
- [18] 巴能军, 周志伟, 董俊, 等. 助滤和再生粉末活性炭吸附技术用于工业废水深度处理[J]. *给水排水*, 2017, 53(2): 71-74.
- BA N J, ZHOU Z W, DONG J, et al. Advanced treatment of industrial wastewater by assisted filtration and regenerated activated carbon adsorption technology[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(2): 71-74.
- [19] 刘永峰. 活性炭吸附工艺在纺织印染废水深度处理的工业化应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- LIU Y F. Industrial application of activated carbon adsorption technology in advanced treatment of textile printing and dyeing wastewater[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [20] 董倩倩, 刘振法, 杨静远, 等. 曝气生物滤池/活性砂滤池用于印染废水深度处理[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(16): 107-110.
- DONG Q Q, LIU Z F, YANG J Y, et al. Application on combined process of biological aerated filter and active sand filter to advanced treatment of printing and dyeing wastewater[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(16): 107-110.
- [21] 李新. 化学氧化法对印染废水生化出水中不同有机物的去除特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- LI X. Study on removal effect of different organic fractions from bio-treated effluent of dye wastewater by chemical oxidation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [22] 邓林, 王宏田, 王庆, 等. 高级氧化在工业废水高标准排放中的应用研究[J]. *广州化工*, 2020, 48(16): 64-67, 71.
- DENG L, WANG H T, WANG Q, et al. Research on application of advanced oxidation in high-standard discharge of industrial wastewater[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(16): 64-67, 71.
- [23] 张光明, 张盼月, 张信芳. 水处理高级氧化技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.
- ZHANG G M, ZHANG P Y, ZHANG X F. Advanced oxidation technology for water treatment[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2007.
- [24] 张雪. Fenton 氧化处理石化二级出水的试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- ZHANG X. The treatment of petrochemical secondary effluent by Fenton oxidation[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.
- [25] 李欣珏, 刘新秀, 钱飞跃, 等. 印染废水生化出水中各类有机物在小型活性炭床吸附过程中的去除效果[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 883-889.
- LI X Y, LIU X X, QIAN F Y, et al. Removal effect of different organic fractions from bio-treated effluent of dye wastewater by carbon adsorption bed[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(3): 883-889.
- [26] 李达宁, 汪晓军. 曝气生物滤池-臭氧氧化-曝气生物滤池组合工艺对印染废水的深度处理[J]. *工业水处理*, 2009, 29(11): 74-76.
- LI D N, WANG X J. Advanced treatment of dyeing wastewater by combined process of biological aerated filter-ozone oxidation-biological aerated filter[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(11): 74-76.
- [27] 代学民, 李亚楠, 任淑萍. 曝气生物滤池深度处理印染废水技术研究现状及发展趋势[J]. *染整技术*, 2017, 39(7): 53-56.
- DAI X M, LI Y N, REN S P. Advance and trend in biological aeration filter depth treatment technology of printing and dyeing wastewater[J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2017, 39(7): 53-56.
- [28] 魏桃员. 活性炭技术在工业废水生物处理中的应用研究[J]. *科技进步与对策*, 2003(s1): 297-298.
- WEI T Y. Study on the application of activated carbon technology in the biological treatment of industrial wastewater[J]. *Science & Technology Progress and Policy*, 2003(s1): 297-298.
- [29] 王栋. 高效生物催化技术在炼化污水深度处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2022, 42(1): 143-147.
- WANG D. Application of efficient bio-catalytic technology in refinery wastewater advanced treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(1): 143-147.
- [30] 罗敏, 纪轩, 李晨光, 等. 高效生物反应器 (ABR) 深度处理难降解有机废水[J]. *工业水处理*, 2021, 41(5): 147-150.
- LUO M, JI X, LI C G, et al. Advanced treatment of refractory organic wastewater by high efficiency bioreactor (ABR) [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(5): 147-150.