

附件三：

《染料工业废水治理工程技术规范》

（征求意见稿）

编制说明

项 目 名 称：染料工业废水治理工程技术规范

项目统一编号：1413

承 担 单 位：中国环境科学学会、沈阳化工研究院有限公司、江苏省环境科学研究院、上海万得化工有限公司、江苏亚邦染料股份有限公司

编 制 成 员：易斌、刘平、程迪、周宁、罗元锋、王睿、白永刚、陆朝阳、陈邦旗、钱俊

标准所技术管理负责人：姚芝茂

技 术 处 项 目 负 责 人：姜 宏

目录

1 任务来源.....	1
2 标准制订必要性、法律依据与技术依据、编制原则.....	1
3 标准制定的技术路线.....	3
4 国内外相关环境工程技术标准（规范）概况及发展趋势.....	3
5 调研情况.....	3
6 主要技术内容及说明.....	28
7 标准实施的环境效益与经济技术分析.....	50
8 标准实施建议.....	50
附件：关于分析方法的说明.....	51

1 任务来源

2009年,环境保护部下达了《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函【2009】221),将《染料工业废水治理工程技术规范》列入2009年度国家环境保护标准制修订项目计划,中国环境科学学会作为该规范的第一编制单位,联合沈阳化工研究院有限公司、江苏省环境科学研究院、江苏南大金山环保科技有限公司、上海万得化工有限公司和江苏亚邦染料股份有限公司成立了规范编制组。

2 标准制订必要性、法律与技术依据、编制原则

2.1 标准制订必要性

染料行业是精细化学工业的重要行业之一,产品主要用于纺织印染以及木材、纸张、皮革、食品等的着色。染料工业与国民经济多个行业密切相联,在我国国民经济中发挥着重要作用。我国是染料生产和使用大国,经过几十年的快速发展,目前生产能力、产量、出口量均处于世界第一位。2009年我国生产染料达75万吨,占全球染料总产量的60%以上,品种超过1200种,经常生产的有600~800种。染料生产企业主要分布在江苏、浙江、山东、安徽和宁等省市,这些省市人口密度大、环境容量小,分布有国家重点保护的太湖、巢湖、长江、淮河等环境敏感水域。

染料行业产品种类繁多,工艺复杂,生产步骤多、收率较低,大部分原料、中间体及副产物都以“三废”形式排出,目前染料行业已成为有毒有机污染物防治的重点行业,社会关注度很高。染料行业中对环境污染最严重是工业废水,据2008年全国污染物普查统计,染料行业废水约占全国废水排放总量的2.0%。染料废水的特点是色度高、有毒有机污染物含量高、含盐量高、废水中有许多物质不可生物降解或对生物产生明显抑制作用,这也是染料废水难于治理的主要原因。

染料生产工艺步骤繁多,我国每年要有数百万吨原料、中间体、产品或异构体以废水形式排出,保这些废水达标排放是一项复杂工程。由于染料废水的特殊性,一直以来都是废水治理方面的难点,经历了国家组织的多次处理技术研究攻关。近年来,随着国家、社会和企业对污染的逐步重视,针对染料废水处理,引进了多种废水处理装置,同时也开研发了一些先进的废水处理技术及从废水中回收有用资源的节能减排技术等,这对促进染料行业废水的达标排放将产生积极影响。针对这种现实情况,有必要积极构建环境技术管理体系,目标是一要保证污染治理的技术科学、先进、高效;二要保证治理后的污染源长期、稳定、可靠达标排放。切实解决目前无技术可用、有技术不用、技术含量不高、污染治理设施低水平重复建设、企业排污不能稳定达标等突出问题。其核心是要改变目前环境技术管理不力、环境管理缺乏技术支撑的现状,建立环境管理各环节相配套的技术管理体系,使企业、环保部门等能够方便、快捷地从国家渠道了解污染治理的技术状况、适用范围、效果、环境及经济效益,正确地选择、使用先进、高效的技术或装备。因此,制定《染料工业废水治理工程技术规范》对规范我国染料行业废水治理工程建设和运行,促进染料废水达标排放具有重要意义。

本技术规范包括清洁生产、资源回收、清污分流、污污分治、环保设施的运行与管理等内容,因此,《染料工业废水处理工程技术规范》的实施将促进企业加强环境管理,促进染料工业废水处理

设施标准化建设，为指导企业推行清洁生产和工艺设计提供技术依据，为染料废水的达标排放提供重要保证。此外，该标准的实施还有利于促进染料企业技术进步、产品升级和行业的可持续发展等，也便于环境管理部门对废水处理工程的运行进行有效管理和监督

本标准的制定符合环境标准体系要求，为落实《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《污水综合排放标准》（GB8978-96）奠定基础。

2.2 制定依据

本标准在充分掌握我国染料行业生产工艺和生产实际情况的前提下，依据于《标准化工作导则》GB/T 1系列标准，以探索适合我国染料生产企业实际情况的清洁生产工艺、技术及先进污染防治技术为目标，并确保本技术规范严谨性和可操作性。

本技术规范依据的法律法规主要包括

《中华人民共和国环境保护法》

《中华人民共和国清洁生产促进法》

《中华人民共和国水污染防治法》

《污水综合排放标准》（GB8978-1996）

《环境工程技术规范制订技术导则》（制定中）

《建设项目环境保护管理条例》（国务院令第 253 号）

《国家危险废物名录》

《关于切实做好企业搬迁过程中环境污染防治工作的通知》（环办[2004]47号）

国家环境保护总局公告2006年第41号—关于发布《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的公告。

《染料行业污染防治技术政策》(制定中)；

《染料工业水污染物排放标准》(制定中)；

《危险废物焚烧污染控制标准》GB18484-2001

2.3 制定原则

(1) 科学性、成熟性和实用性原则。从染料工业全局利益出发，以当前行业污染现状、科技发展水平和经济发展状况为基础，符合国家产业政策和行业污染防治技术政策，处理工艺为国内外公认的主流和应用面较广的技术，并且在国内已有成功的工程应用实例。

(2) 全过程控制原则。体现污染控制的全过程管理，在内容安排上，涵盖工艺设计、工程建设、劳动安全、动行管理和工程验收等各个环节，全面考虑行业废水治理所涉及的各种技术要求和环境管理要求。

(3) 技术经济合理性原则。标准数值建立在有效达标率、环境承载力、技术可行性和经济承受能力等共同基础上，力求科学、合理、先进、全面，并与国家相关规章、标准相协调，可能向国际同类标准靠拢。

(4) 最佳实用技术原则。选择的技术须表当前行业内的先进水平，突出治理技术要求的针对性

和科学合理性，便于使用。

(5) 与正处在制定阶段的《染料行业水污染物排放标准》、《染料行业污染防治技术政策》相结合的原则。

(6) 阶段性、发展性原则：随着环保技术的进步和环境管理的科学发展，技术规范需及时修订与完善。

3 主要工作过程

根据国家环境保护部下发的《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函【2009】221），中国环境科学学会于2009年5月牵头成立了由中国环境科学学会、沈阳化工研究院有限公司、江苏省环境科学研究院、江苏南大金山环保科技有限公司、上海万得化工有限公司和江苏亚邦染料股份有限公司编制组，填报了计划任务书，签订了任务合同书。

经过对行业生产及污染防治的相关法律、法规及现行技术的文献调研，于2009年12月编制完成了《染料化工废水治理工程技术规范开题报告》。2010年1月15日，环境保护部科技标准司在环境部主持召开了《染料化工废水治理工程技术规范开题报告》（以下简称《报告》）论证会。根据专家审查意见，确定了规范编制的基本原则、适用范围，并将规范名称修改为《染料工业废水治理工程技术规范》。会后，编制组成员根据开题论证会精神，经过书面函调，现场调研和实验研究，于2010年9月完成了《染料工业废水治理工程技术规范（初稿）》和《染料工业废水治理工程技术规范（编制说明）》；初稿完成后，项目组多次召开规范编制座谈会，邀请行业专家为规范编制提出意见和建议，并征求了具有染料工业生产和废水治理工程经验的科研院所、学校和工程公司的建议，经意见反馈和修改，形成现在的征求意见稿和编制说明。

4 国内外相关环境工程技术标准（规范）概况及发展趋势

欧盟理事会指令96/61/EC（综合污染防治与控制）列举了该指令第一条所涉及的工业活动类别。在有机类别里的名称为“生产基本有机化学品的化学装置”。染料与颜料是其中的控制内容之一。欧盟污染物排放控制标准指导方针是控制危险物质向环境中的释放，根据污染物的潜在危险性，将污染物分为2类：第一类为要求控制排放，以避免污染的污染物；第二类为被认定有害，但危害程度较第一类污染物有所降低的污染物。每一种列出的污染物都有控制排放浓度，成为“环境质量标准”，低于标准的排放浓度，被认为是对环境无害。不同排放物质必须根据环境容量来设定限制，以确保排放不会超出“环境质量标准”。排放限值的设定还要基于“可获得的最佳技术”上，应用现有的最佳技术，以保证排放的污染物浓度最低，环境危害最小。

5 调研情况

本标准编制工程中，编制组查阅了大量资料，对染料工业行业发展、行业水污染及治理现状进行了书面调研，对国内外的法律、法规、标准和相关工艺进行了研究。在此基础上，对生产企业进行了实地调研，结果表明，企业的生产品种和产量占全国染料总产量的80%以上，并在重点企业采集了各排放点的废水水样，进行了水质分析。此外，还与多家企业、科研院所进行了广泛的技术交流。

5.1 行业背景

近年来，我国染料工业发展突飞猛进，染料产量增长迅速。2004~2009年期间，染料产量以年均10.18%的速度增长，2009年染料产量达到75.37万吨，占世界总产量的60~65%，位居世界第一。

表1 2009年全国染料工业主要经济指标统计

序号	经济指标	2009年	增长率 %
1	工业总产值（现价）（亿元）	380.5	18.7
2	产品销售收入（亿元）	375.6	20.7
3	染料产量（万吨）	75.8	7.8

我国生产的染料品种超过1200种，常规生产的染料约有600~700种。染料生产企业约1000多家，主要分布在浙江、江苏、上海、天津、山东、河北、河南、吉林和辽宁等省市。2009年，各省市生产的染料产量分别为：浙江省44.4万吨，江苏省15.3万吨，内蒙古4.7万吨，天津市3.6万吨，山东省3.9万吨，辽宁省3.9万吨。浙江省的染料产量居各省市之首，约占全国总产量的63.4%。

由于染料品种复杂，所以分类方式多样，下面按照化学结构和用途分别给出分类方法。

5.1.1 按化学结构分类

按染料化学结构中含有的取代基团的不同进行分类，如下表所示，其中偶氮型、蒽醌型染料品种和数量较多，其中偶氮型约占总产量的70-75%。

表2 基于化学结构分类法的染料种类和特征表

编号	种类	特征
1	偶氮类染料	含有偶氮基（—N=N—）
2	硝基、亚硝基类染料	含有硝基（—NO ₂ ）和亚硝基（—NO）
3	芳甲烷类染料	包括二芳甲烷和三芳甲烷
4	蒽、醌类染料	含有蒽、醌环结构，如羟基及氨基蒽醌及其磺酸衍生物
5	稠环类染料	含有稠环酮和其衍生物
6	靛族类染料	含有靛蓝或类似结构
7	硫化染料	通过硫或多硫化钠的硫化作用生成
8	酞菁类染料（金属络合类）	含有酞菁金属络合物的染料
9	醌亚胺类染料	苯醌中的一个或两个氧原子对亚胺基置换而成的含醌亚胺结构的染料
10	其它类染料	上述分类中未包括的结构二苯乙烯类染料、香豆素类染料等

5.1.2 按用途分类

染料也可按其用途进行分类，如表 3 所示。基于染料用途分类的染料产量最多的三种分别是：分散染料，产量 33 万吨；活性染料，产量 20.5 万吨；硫化染料，产量 9.8 万吨；其它类染料产量合计 11.7 万吨。

表 3 基于用途分类的染料种类和名称表

编号	种类	染料名称
1	分散染料	橙 S-4RL、红 E-4B、红 S-R、深蓝 S-3BG
2	活性染料	橙 X-GN、艳红 X-3B、艳橙 K-GN、艳蓝 KN-R
3	硫化染料	黄 GC
4	酸性染料	绿 P-3B、黑 BR
5	冰染染料	色酚 AS、大红色基 G、色酚 AS-D
6	碱性染料	嫩黄、紫 5BN、玫瑰精
7	阳离子染料	红 X-GRL、蓝 X-GRRL、艳蓝 2RL
8	直接染料	冻黄、橙 S、耐酸大红 4BS、黑 G、直接桃红
9	酸性媒介	深黄 GG、黑 2B
10	还原染料	艳紫 RK、黄 GCN、深蓝 BO
11	荧光增白剂	VBL、CXT、AMS、APC
12	其它染料	食用染料 缩聚染料 毛皮染料 皮革喷涂 中性染料

5.1.3 染料合成中重要的单元反应及所应用的中间体

染料生产是以精细化学品为原料，先行生产中间体，通过中间体缩合得到粗产品，产品再经分离、精制、提纯等过程。国内企业生产方式基本为间歇操作。染料合成中重要的单元反应及所应用的中间体如下。

磺化反应

向有机化合物分子中碳原子上引入 SO_3 基团的反应。常用来合成水溶性染料、食用染料。常用的磺化剂有硫酸、发烟硫酸、三氧化硫和氯磺酸。

硝化反应

是芳烃化合物通过硝化反应制取芳胺的过程。常用的硝化剂主要有稀硝酸、浓硝酸、混酸（硝酸、浓硫酸）。在硝化产物中生产吨位最大的是硝基苯。

亚硝化反应

亚硝酸与活泼的芳香化合物（如酚类和芳香族胺类）发生的缩合和还原反应。

卤化反应

是指向有机化合物分子中引入卤原子的反应。染料工业中最常用的化学反应是氯化反应和溴化反应。此外，由于含氟中间体及含氟染料具有优异的性能，近年来人们也重视氟化物的合成。

弗-克烷化与酰化反应

弗-克烷化是指在催化剂的作用下，向芳环上引入烷基，得到侧链芳烃的化学反应。常用的烷化剂有烯烃、卤烷、醇、醛和酮等。

弗-克酰化是指在催化剂的作用下，向芳环引入酰基的化学反应。弗-克酰化是制取芳酮的重要方法之一，常用的酰化剂有酸酐和酰氯等。

还原反应

许多染料的合成离不开芳胺化合物，通常是硝基还原获得芳胺。常用的方法有金属还原，硫化碱还原和催化加氢还原。

碱熔反应

芳磺酸盐与苛性碱在高温下反应，将磺酸基置换成羟基的反应。是制取酚类的重要途径。

卤原子转换反应

当芳香卤化物的邻位和对位存在强吸电子取代基时，此卤原子十分活泼，容易被 HO^- 、 CH_3O^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 、 RNH_2 、 RNHR' 等置换。

羟基与氨基相互转换

在亚硫酸盐的存在下芳环上羟基、氨基互相转换的反应，在萘系中间体的合成中，此类反应有较多实际应用。

羧化反应

是指由于酚盐具有较高的反应活性，能与二氧化碳反应生成羟基羧酸的反应过程。

缩合、二聚与闭环反应

将两个或两个以上的芳香分子直接相连的反应。在染料合成中应用较多。

重氮化与偶合反应

芳胺的主要用途之一是将进行重氮化，然后与活泼的芳香化合物发生偶合得到偶氮化合物，以上反应是生成偶氮染料的化学基础。

染料合成所应用的重要中间体

染料合成涉及到种类繁多的染料中间体，具不完全统计，常用的染料中间体约有 500 余种，基本均属于环状化合物，其中除芳环化合物占绝大多数以外，也有少部分是脂环和杂环化合物。主要中间体种类及品种见表 4。

表 4 染料生产主要中间体种类

序号	种类	主要中间体
1	苯系	硝基苯、苯胺、苯酚、水杨酸、对氨基苯酚、对氨基苯磺酸
2	氯苯系	氯苯、邻硝基氯苯、对硝基氯苯、对硝基苯酚、2,4-二硝基氯苯
3	甲苯系	邻硝基甲苯、对硝基甲苯、邻甲苯胺、对甲苯磺酸
4	萘系	邻苯二甲酸酐、2-萘酚、2-羟基萘-3-甲酸、H 酸、吐氏酸、J 酸
5	蒽醌系	蒽醌、1,4-二羟基蒽醌、溴氨酸
6	杂环系	1-(4-磺酸苯基)-3-甲基吡唑-5-酮、三聚氯氰

5.2 行业水污染情况

5.2.1 生产工艺流程及排污节点分析

根据染料合成工艺，废水中存在的特征污染物主要有：染料及其异构体、上表中的中间体。这些化合物均属有毒污染物，其中许多是“三致”类化合物。

目前，染料废水中的大部分特征污染物，均没有相应的分析测定方法，最常规的检测只能对其进行 COD_{Cr} 的测定。

由于分散染料、活性染料、硫化染料、和还原染料共占染料总产量的 90%以上，因此，下面主要根据这几种类型染料来介绍染料及其中间体的生产工艺流程、排污点和废水排放量等内容。

(1) 分散染料

分散染料主要品种包括：分散蓝 2BLN、大红 S-R、红玉 S-2GFL、深蓝 HGL、黄棕 S-2RFL、黑 S-2BL、黑 S-3BL。

以分散蓝 2BLN 为例，其生产工艺及排污节点如下图所示：

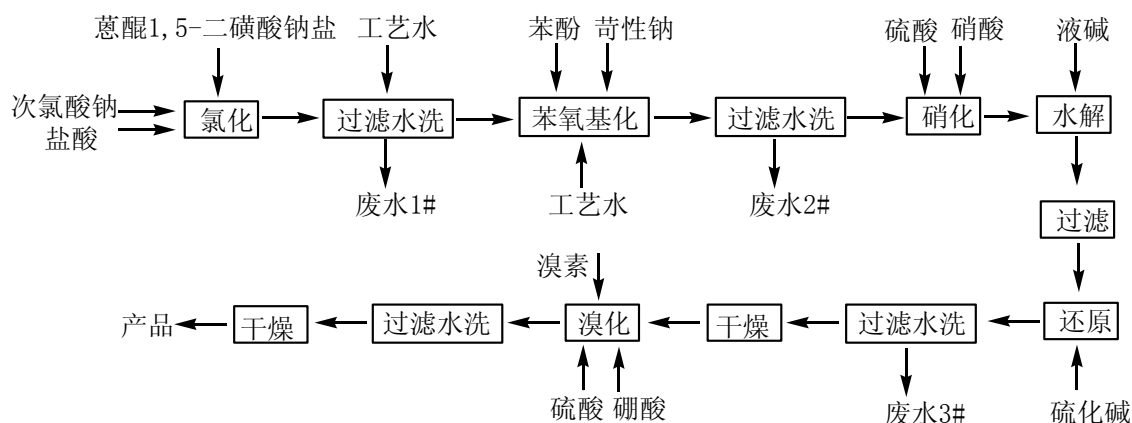


图 1 分散蓝 2BLN 生产工艺流程及排污节点图

废水中主要污染物为：二磺酸钠盐和苯酚。

(2) 活性染料

活性染料类型主要包括：X 型（二氯三嗪）、K 型、KM 型（一氯三嗪）、KE 型、KP 型（二个一氯三嗪）、KD 型（一个或二个一氯三嗪）、KN 型（β-硫酸酯乙基砒）、M 型、EF 型、ME 型、B 型（一氯三嗪/β-硫酸酯乙基砒）、R/CN 型（间羧基吡啶三嗪）、E 型（2,3-二氯喹口恶啉）、F 型（三氟一氯嘧啶）、S/SX 型（二氯三嗪）、P 型（磷酸基）、PW 型（溴代丙烯酰胺）、活性分散型和活性环保型等。

活性染料主要产品有：活性艳橙 X-GN、艳红 X-3B、艳橙 K-GN、艳蓝 KN-R 等。下面分别以艳橙 K-GN 和活性艳橙 X-GN 为例，说明活性染料的生产工艺流程及排污点情况。

1) 艳橙 K-GN 活性染料的生产工艺流程及排污点如下图所示。

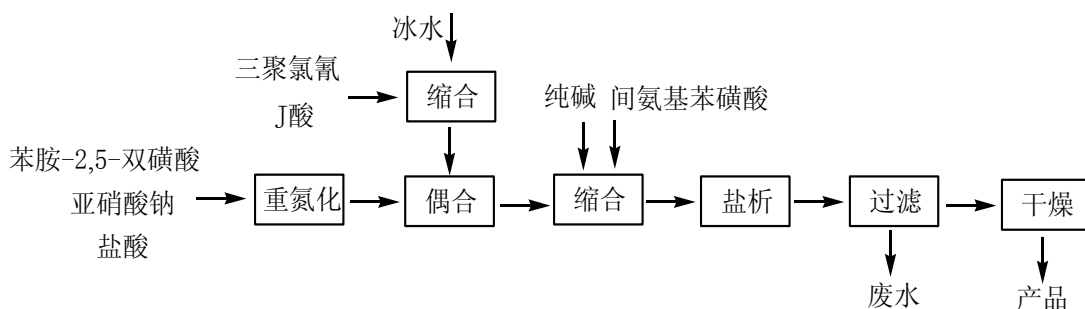


图 2 艳橙 K-GN 生产工艺流程及排污节点图

废水中主要污染物有：苯胺-2,5-双磺酸、三聚氯氰、J 酸、间氨基苯磺酸、氯化钠、碳酸钠等。

2) 活性艳橙 X-GN 染料的生产工艺流程及排污点如下图所示。:

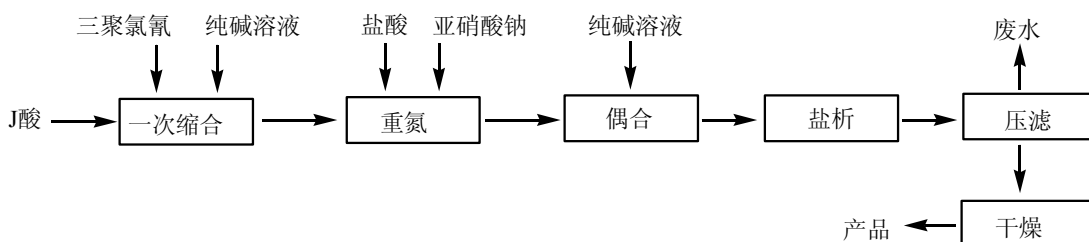


图 3 活性艳橙 X-GN 生产工艺流程及排污节点图

废水中主要污染物为：J 酸、三聚氯氰、亚硝酸钠、染料及异构体。

(3) 硫化染料

硫化染料主要品种为硫化黑。下面分别以硫化黑 2BRN 和硫化蓝 3R 为例，说明硫化染料的生产工艺流程及排污点情况。

1) “硫化黑 2BRN 染料的生产工艺流程及排污点如下图所示。”

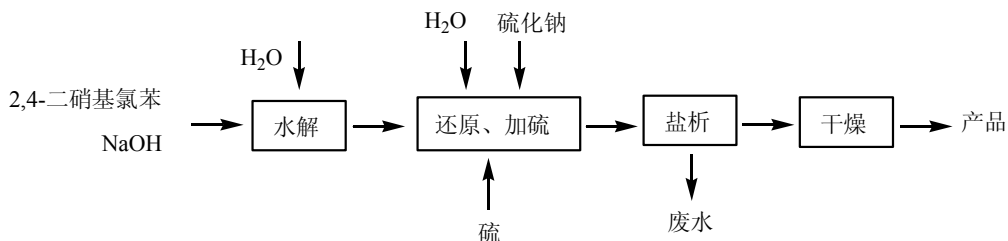


图 4 硫化黑 2BRN 生产工艺流程及排污节点图

2) 硫化蓝 3R 染料的生产工艺流程及排污点如下图所示。:

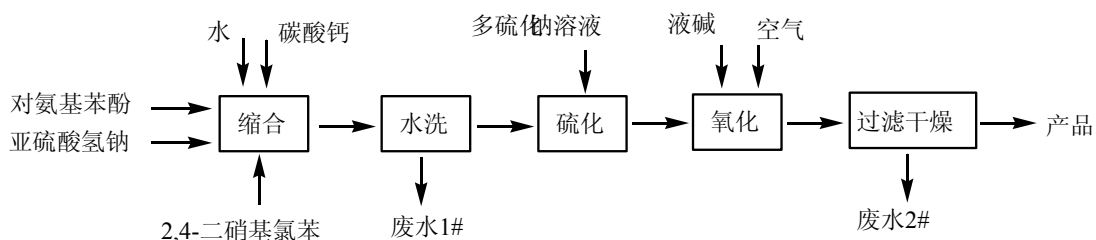


图 5 硫化蓝 3R 生产工艺流程及排污节点图

废水中主要污染物为：对硝基苯酚、二硝基氯苯。

(4) 还原染料

下面以还原黄 7GK 染料为例，说明还原染料的生产工艺流程及排污点情况：

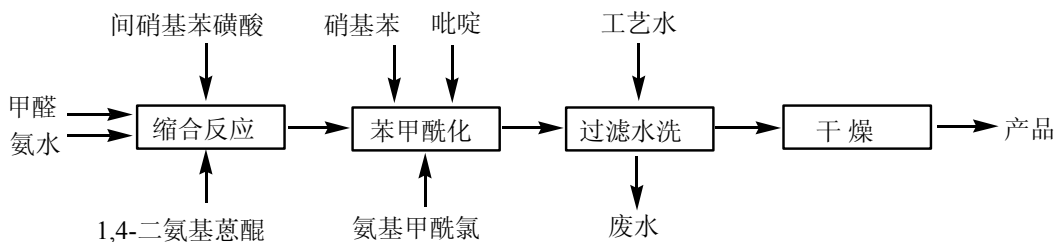


图 6 还原黄 7GK 生产工艺流程及排污节点图

废水中主要污染物为：甲醛、氨氮、间硝基苯磺酸、硝基苯、吡啶及少量重金属。

5.2.2 染料行业水污染物分类及特点

5.2.2.1 染料行业水污染物分类

(1) 按染料废水来源分类如下：

1) 工艺废水（也称浓废水）包括：

各反应工段产生（包括排放）水、产品的缩合母液、缩合洗水。

染料工艺废水产生情况见下图。

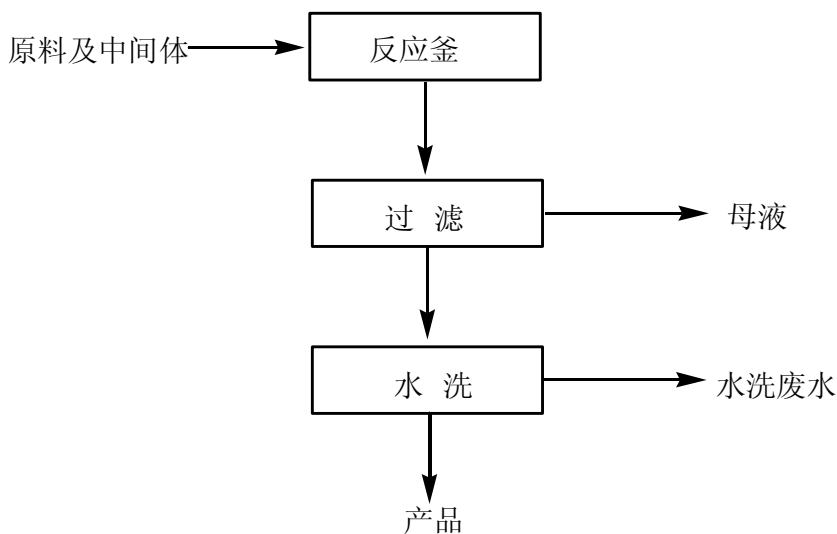


图 7 染料工艺废水产生流程

2) 公用工程废水（也称稀废水）包括：

真空系统废水、设备、地面冲洗水、厂区生活废水等。

公用工程废水排放量约为工艺废水量的8-10倍。

(2) 按染料废水污染物成份分类如下：

1) 含盐有机物有色废水。其中无机盐浓度在15%~25%，主要是氯化钠，少量硫酸钠、氯化钾及其它金属盐类，氯化或溴化废水；

2) 废酸水，主要是稀硫酸水，酸度 30-70%，排放量 30 万吨/年（折 100%硫酸）；

-
- 3) 含有铬、铜、铅、锰等金属离子的有色废水;
 - 4) 含硫的有机物废水。
 - 5) 含苯系、萘系、蒽醌系、杂环类的中间体废水。

5.2.2.2染料废水特点:

1) COD_{Cr} 值高。染料生产基本原料是苯类、萘类、蒽醌系及苯胺、硝基苯、酚类等,上述化合物水溶性较大,因而废水中COD_{Cr} 值高,可达几万~十几万mg/L。

2) 色度高。通常色度几千至数万倍。染料废水的脱色一直是企业关注的重点。

3) 特征污染物含量高,治理难度大。染料废水中含有毒有害物质,其中许多归类为“三致”类化合物,且上述化合物目前还没有分析方法。

4) 含盐量高。因许多产品是经盐析出来的,因此废水的含盐量很高,通常为氯化钠、硫酸钠,含量15-20%,有些产品废水含盐近饱和。

5) 企业基本为间歇操作、多品种生产,水质水量变化大。

目前国内吨位较大的部分染料品种的废水排放量及组成列表如下:

表 5 部分染料产品废水的来源、排放量及水质

染料品种	废水名称	废水排放量 (t/t 产品)	废水水质 (mg/L)			
			pH	色度	COD _{cr}	其它污染物
C.I.分散黄棕	氰乙基化母液	0.47	6		10034	盐酸 0.34% 丙烯腈 1378 盐酸 32%，游离氯 8000，对硝基苯胺 1100~3300 盐酸 0.1%，游离氯 130，对硝基苯胺 22.1
	氰乙基化洗水	1.7				
	氯化母液	1.6				
	氯化洗液	20				
C.I.分散红玉 S—2GFL	氯化滤液	1.9	130		4800~5000	酸度 6.02%，对硝基苯胺 1200 总酸度 9.0% 酸度 0.48%，含氯量 0.2%，氨基物 11-12，偶合组分 120-130
	偶合母液	4				
	偶合洗水	80~100				
C.I.分散藏青 S—2GL	酰化废水	4.85 12.9 248.3			200000 600-700 900-6000 3800	醋酸 0.2，4-乙酰氨基苯甲醚 5000-10000 酸值 0.0063，有机物 80-100 酸值 0.2-0.25，硝基物 3000-5000 醋酸 0.1，硫酸 0.1，羟乙基物 2000-3000
	溴代废水					
	硝化废水					
	偶合废水					
C.I.分散橙 38:2	压滤废水	55	3.0		3000	盐酸、对硝基苯胺
C.I.分散橙 30#	压滤废水	60	2.0		3200	盐酸、对硝基苯胺
C.I.分散蓝 291:4	压滤废水	50	2.5		3500	亚胺、硫酸
C.I.分散紫 93:4	压滤废水	65	3.0		3150	亚胺、硫酸
C.I.分散橙 61#	压滤废水	43	2.5		3300	亚胺、硫酸
C.I.分散红 167#	压滤废水	45	3.5		3200	硫酸、酯化液
C.I.分散深兰 79:1	压滤废水	55	2.5		3250	亚胺、硫酸
C.I.分散红 73#红	压滤废水	25	2.0		3200	亚胺、硫酸
C.I.分散橙 29	过滤废水	55	3.0		3050	对硝、甲醚
C.I.分散红 153	过滤废水	55	2.0		3300	硫酸、氰乙基
C.I.还原咔叽 2G	酸析压滤母液	8				硫酸 80-90%，低氯蒽醌 70g/L 盐酸、铝复盐 1% 纯碱 1.2%
	闭环水煮	105				
	缩合水煮	107				
C.I.碱性品红	废水		3.8~4.2	1:25000	4520~4890	苯胺类 625-693
C.I.碱性紫	碱化母液	18			6535.6	苯酚钠盐 1500
5BN	碱化洗水	72			495.0	苯酚钠盐 0.89

染料品种	废水名称	废水排放量 (t/t 产品)	废水水质 (mg/L)			
			pH	色度	COD _{cr}	其它污染物
	盐析母液	42			1073.2	氯化钠 113, 硫酸铜 0.5, 硫酸钠 9.7
C.I.弱酸黑 BR	含盐废水	15	9~10		3000~40000	苯胺类 600~800, 氯化钠 10%
双倍硫化黑 BRN, B2RN	染料滤液 染料洗液	4.5	8~9	深蓝色	90~100	总碱量 0.3~0.5mg/L, 硫化物 1.5~3.0mg/L Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O 300~400g/L, 氯化钠 60~70g/L
阳离子嫩黄	1号腈滤液	5	7	1:50	24000	染料及异构体、咪唑等杂环类、无机盐等
	1号腈洗液	10	7	1:10	1000	
	咪唑滤液	8	8	1:50	7800	
	染料滤液	8	1	1:2500	60000	
C.I.活性黑 5 KNB	过滤废水	2	—	—	2000	H 酸、对位酯、亚硝酸钠
	过膜废水	4	—	—	1000	
	干燥废水	3	—	—	2500	
C.I.活性橙 K-GN	压滤废水	10	2	100000	21313	三聚氯氰、J 酸、间磺酸、2,5 双磺酸
C.I.活性蓝 BPS	压滤废水	10	10	4000	34100	三聚氯氰、H 酸、对位酯、氨基 C 酸、双氧水、硫酸铜
C.I.活性橙 B-GF	压滤废水	10	8	2500	5425	三聚氯氰、J 酸、对位酯、钠盐及衍生物
C.I.活性红 RBL	压滤废水	8	1	20000	24800	三聚氯氰、H 酸、对位酯、钠盐及衍生物
C.I.活性红 B-2BF	压滤废水	8	1	20000	23250	三聚氯氰、H 酸、对位酯、1,5 双磺酸
C.I.活性红 B-6BF	压滤废水	8	2~3	100000	11120	三聚氯氰、H 酸、对位酯、吐式酸、钾盐及衍生物
C.I.活性红 FBL	综合废水	8	1~2	10000	6200	三聚氯氰、H 酸、对位酯、醋酸分解物
蒽醌分散染料	蒽醌洗涤废水	5	4~5		3000~5000	苯、苯酚、蒽醌、硫酸钠 DMF、1-硝基蒽醌、蒽醌、硫酸钠
	蒽醌设备冲洗水	0.5	7~8		8000~10000	
	产品设备冲洗水	0.4		100	1075~4500	

5.3 染料行业水污染物治理工程现状及技术分析

由于染料废水的特殊性，一直以来是废水治理方面的难点，虽经历了国家数次组织的处理技术研究攻关，处理起来仍有很大难度。近年来，我国染料行业研发、引进了许多废水处理装置、技术，也包括从废水中回收有用资源的减排技术等，促进了行业的达标排放。

在我国，大多数染料企业均建有废水处理厂，采用的处理方法通常为物理法、化学法、生化法和各种方法相结合。此外，目前我国染料生产企业大都面临搬迁到化工园区的情况，已搬迁的企业约为 60~70%，并且大多数迁入沿海工业开发区。

5.3.1 染料生产企业废水治理技术应用情况

染料废水处理常用工艺是物理化学法预处理-生物降解工艺二级处理。实际水处理工程常常是多种方法的组合，以达到最佳处理效果。

(1) 吸附脱色

活性炭通过吸附作用，能够有效去除染料废水中的活性染料、碱性染料和偶氮染料等，是迄今为止应用最早且最优良的脱色吸附剂。但活性炭只能吸附染料废水中的水溶性染料，不能吸附悬浮固体和不溶性染料，且再生费用昂贵，处理成本高，因此目前应用活性炭处理染料废水的较少。

为了降低处理成本，可采用其它吸附剂替代活性炭，如粉煤灰、有矿物吸附剂、粘土、硅藻土、凹凸棒粘土、玉米棒、稻壳、泥炭、甘蔗渣和锯屑等。这些吸附剂的优点是价格便宜、容易制得，但其缺点是色度去除率较低，废渣产生量大且难于处理。因此，目前采用吸附剂进行染料废水脱色的实际应用较少。

(2) 絮凝沉降脱色

利用絮凝方法可以有效去除染料废水的色度。絮凝剂在适宜的 pH 下可与染料大分子络合成固体，使之与水分离，达到脱色效果。该工艺具有实用性强，操作管理简单，设备投资低等优点而被广泛应用。絮凝剂可分为无机絮凝剂和有机絮凝剂两大类。

a. 无机絮凝剂

无机絮凝剂大多为铁盐、铝盐、镁盐及其复合絮凝剂。利用无机絮凝剂可较好的去除染料废水中大部分悬浮染料、分散染料、还原染料、硫化染料、冰染染料和水溶性染料中分子量较大的部分直接染料。对于水溶性染料中分子量小、不易形成胶体状的染料（如酸性染料、活性染料、金属络合染料及部分直接染料、阳离子染料）废水则不宜采用无机絮凝剂进行脱色。

无机絮凝法缺点是废渣产生量大，约占废水量的 10-15%，难于处理，造成二次污染。

b. 有机絮凝剂

有机絮凝剂，特别是人工合成的高分子絮凝剂，对染料废水显示出较好的脱色效果。常用的有聚丙烯酰胺类等。

絮凝法处理染料废水的工艺流程框图如下：

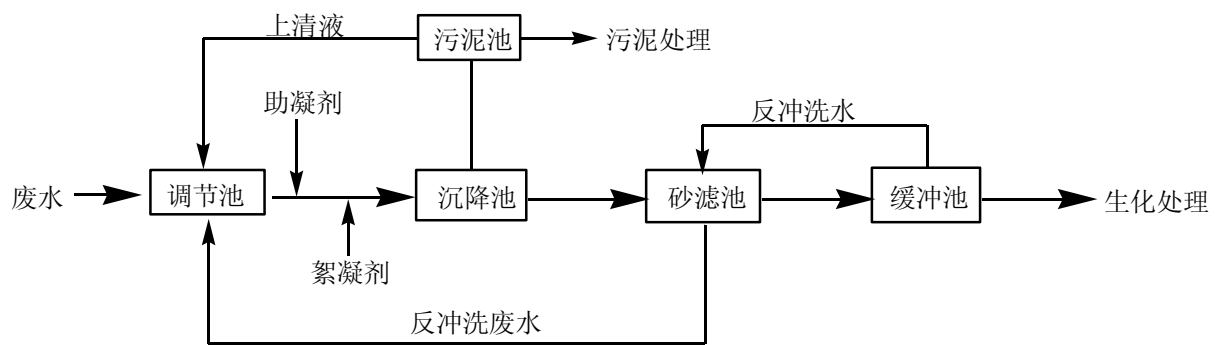


图 8 絮凝工艺流程框图

某染料厂废水处理效果一览表：

表 6 某染料厂化学絮凝法处理效果

项目 \ 工段	原水	调节池	沉降池	砂滤池	缓冲池	生化出水
COD _{Cr} / mg/L	1140	1100	440	380	370	150
色度/倍	800	800	360	360	350	60
SS/ mg/L	200	200	140	50	40	40

该方法缺点是处理成本高，且由于絮凝剂的水溶性导致经脱色处理后，废水后续 COD_{Cr} 去除率低。

据报道，目前有研究采用微生物絮凝剂处理染料废水，效果较好，没有二次污染，但未见工业化应用。

(3) 化学氧化脱色

a. 臭氧氧化

臭氧氧化法可应用于几乎所有染料废水（分散染料除外）脱色处理。同时，由于臭氧在水溶液中的还原产物为过氧化氢和氧气，过剩的臭氧能迅速在溶液和空气中自发分解为氧气，不会对环境造成二次污染。臭氧氧化法的缺点是处理成本高，约为 200~250 元/吨废水。此外，臭氧氧化法对 COD_{Cr} 的去除率较差。如果废水中存在杂质，不仅影响脱色效果，而且处理费用会大幅度提高。

目前，国内外许多染料生产企业都建有臭氧氧化装置，染料废水的色度去除率可达 90% 以上，但由于处理成本高，企业应用的较少，大部分臭氧装置处于闲置状态。

b. Fenton 试剂氧化法

Fenton 试剂氧化法是由 H₂O₂ 溶液和 FeSO₄ 按一定比例混合而得到的一种氧化性极强的氧化试剂。在处理染料废水过程中，除具有较强的氧化作用外，还能够起到絮凝作用。研究表明，采用 Fenton 试剂氧化法，当染料废水水温为 50~60℃ 时，色度去除率在 60-70% 左右。

部分染料企业采用化学氧化法处理染料废水处理效果见下表：

表 7 化学氧化法处理效果

应用单位	染料废水种类	处理效果	
		COD 去除率 (%)	色度去除率 (%)
浙江某染料化工有限公司	分散染料	30	65
浙江某染料化工有限公司	分散染料	64	92
江苏某染料化工有限公司	蒽醌中间体 分散染料	58	83
湖北某化工公司	活性染料	55	90

c. 湿式催化氧化法 (WAO)

湿式氧化技术是从 20 世纪 50 年代发展起来的一种处理有毒有害、高浓度有机废水的有效水处理方法。它该方法的基本原理是在高温、高压条件下，以空气中的 O₂ 为氧化剂，在液相中将大分子有机污染物氧化为 CO₂ 和 H₂O 等无机小分子或有机小分子的化学反应过程。湿式氧化法的特点是应用范围较广，几乎能够有效氧化各类高浓度有机废水，且处理效果好。在合适的温度和压力条件下，COD_{cr} 的去除率可达 90% 以上。同时，对有机污染物的氧化速率快（一般只需 30~60 min），二次污染少，能耗较低。

湿式氧化法的工艺流程图：

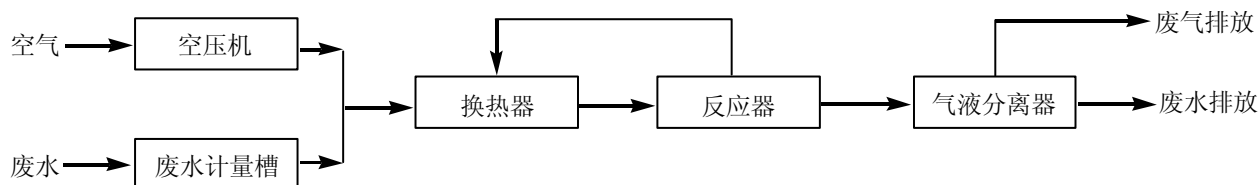


图 9 湿式氧化法工艺流程图

湿式催化氧化技术特点是有毒有机物氧化速度快、效率高、反应彻底，COD_{cr} 去除率高于 95%，色度去除率近乎 99%，处理后废水具有可生化性，不生成二次污染，并能提高难降解废水的可生化性。但该法反应条件要求较苛刻，反应器的材质选用及制造困难，设备投资大，以处理 100 吨/日废水计，湿式氧化装置投资近 1 亿元。运行费用也很高，适用于少量废水的处理。

目前国内有采用该方法的企业及效果如下：

表 8 湿式氧化法处理效果

企业名称	主要产品	废水名称	COD _{cr} 去除率 (%)	色度去除率 (%)
湖北某化工有限公司	活性染料、各类染料中间体 H 酸、J 酸、吐氏酸等	H 酸废水	95.7%	99%
山东某化工公司	H 酸	H 酸废水	96.2%	99%

该方法操作条件是：温度 270-320℃，压力 8-12MPa。处理后废水具有可生化性。

(4) 大孔树脂吸附法

大孔吸附树脂是一种多孔高分子吸附剂，它的理化结构可针对不同的处理对象进行设计，“相对于其它吸附剂，具有更强的针对性和吸附选择性。与活性炭相比，大孔吸附树脂具有机械强度高，容易脱附再生和循环使用等优点。

国内一些企业采用大孔吸附树脂处理染料废水，主要是从废水中回收可利用资源。

(5) 电化学法

电化学法是直接或间接地利用电解作用，将水中污染物去除或将有毒物质转化为无毒或低毒物质。该方法的优点是设备体积小、占地面积少、便于运行管理，且色度去除率在 85%以上。但该方法也存在电极使用寿命短，能耗较大，处理高盐废水过程中电极腐蚀严重等问题。

表 9 电化学法处理效果

企业名称	废水名称	处理效果	
		COD 去除率 (%)	色度去除率 (%)
杭州某精细化工有限公司	染料废水	32.8	58.9
南京某化学工业有限公司	染料废水	22.3	42.7

(6) 络合萃取法

络合萃取法是一种基于可逆络合反应，萃取极性有机物的分离技术。在络合萃取过程中，溶液中待分离溶质与含有络合剂的萃取剂相接触，络合剂与待分离溶质反应形成络合物，并使其转移至萃取相内。进行逆向反应时回收溶质，萃取剂循环使用。染料废水中许多物质是有机磺酸类化合物，分子中除了具有磺酸基团外，同时还具有其他官能团（如-OH，-OH，COOH），易采用络合萃取法进行分离。

国内大部分染料中间体生产企业建有该装置，色度、COD_{Cr} 及部分重金属去除率均为 90%以上。有些回收相可以套用于生产工艺。实践证明该工艺污染物减排效果较好。

活性染料废水采用络合萃取工艺预处理，可以使 COD_{Cr} 去除 85~90%，色度去除 95%以上，预处理后废水具有很好的可生化性，生化处理后 COD_{Cr} 去除率>90%。

工艺流程框图如下：

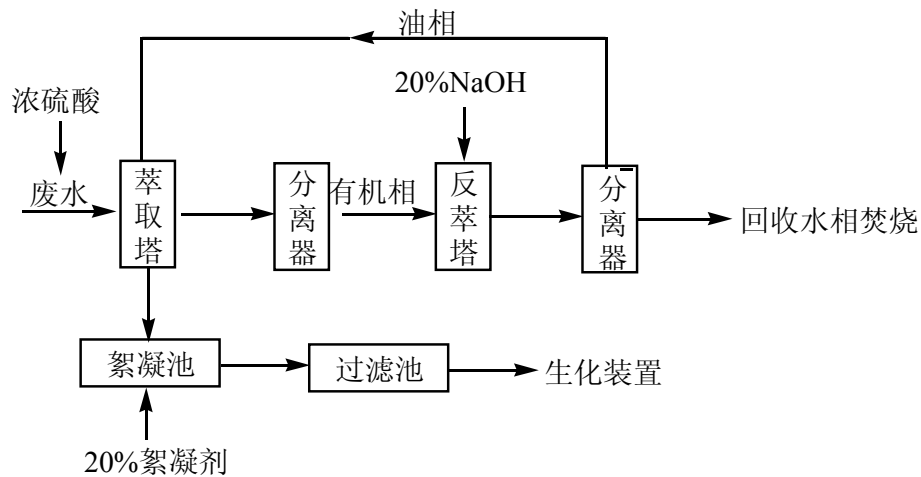


图 10 络合萃取工艺流程图

(7) 液膜萃取法

液膜萃取法是一种膜分离技术，它具有膜分离的特点，主要是依据膜对不同物质具有选择性渗透的特性来实现污染物组份的分离。该方法具有分离速度快、效率高、成本低、选择效果好和易于操作管理等优点。主要应用于精细化工领域，适于处理高浓度、高毒性的含有酚、氰、重金属、苯胺、杂环以及染料中间体的废水等。近年来，液膜萃取法已经被应用于染料废水处理，主要是从废水中回收可利用资源。

液膜萃取法的工艺原理：

用含有表面活性剂、添加剂与一定浓度的碱（酸）溶液制成油包水型乳化液，前者为油相，后者为水相，将该乳化液在搅拌下分散于废水中，废水中的待分离物质能溶于油相，经膜迁移进入内水相形成盐，该盐不溶于油相，故不能返回外水相，从而达到目标物在内相富集的目的。萃取后的乳化液经破乳分层，油相重新制乳回用，水相即是回收相。

工艺过程简述：

- a 制乳：油相与水相按一定比例放入乳化机中，在高速搅拌下制得乳化液。
- b 萃取：乳化液与废水按比例混合，进入萃取装置，萃取后静止分层，上层为油相，进入破乳系统，下层为处理后的废水。
- c 破乳：萃取后的乳化液进入破乳装置，在静电场作用下破乳。乳化液在静电场下变形，迅速破裂，静止分层，分出油水两相，上层为油相，可返回到制乳系统重复使用，下层为水相，即为回用物质。

染料废水液膜萃取工艺流程框图：

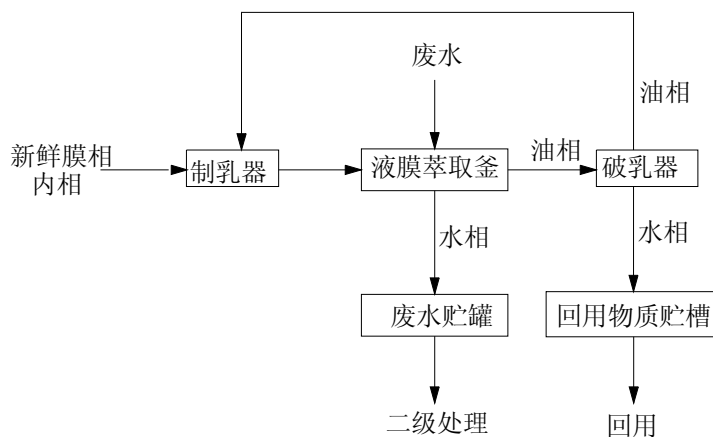


图 11 液膜萃取工艺流程图

目前我国液膜萃取技术在染料废水中的应用情况见下表：

表 10 液膜萃取技术处理效果

应用单位	废水名称	处理效果	回收物质
山西某化工有限公司	荧光增白剂废水	COD _{cr} 去除率为 80% 苯胺去除率为 98%	苯胺、吗啉
重庆某精细化工有限公司	三聚氰氨废水	CN ⁻ 去除率为 99% NH ₃ -N 去除率 98%	氰化钠、硫酸铵

(8) 蒸发浓缩处理工艺

1) 工艺原理：

①浓缩蒸发器采用列管外热循环式与负压蒸发方式对经余热预热的废水（废液）进行浓缩，蒸发方式根据水质情况可采用单效或多效蒸发；

②在流化造粒塔，有机物与有机盐涂布在流化床的晶种上，生成盐颗粒（污盐粒）并被干燥，然后进入焙烧炉焚烧。

2) 工艺特点：

- ① 缩蒸发器操作简单、清洗方便、性能可靠、无泡沫跑料现象、经济可靠；
- ② 针对含盐废水采用流化造粒技术，可有效解决废水焚烧过程中盐熔融后粘壁和腐蚀炉衬等问题，保证了处理效果的稳定和设备使用寿命；
- ③ 处理效果好，无烟、无臭、无二次污染；
- ④ 操作自动化程度较高，开放式负压设计，安全性高；
- ⑤ 可回收无机盐；
- ⑥ 处理含盐浓度高的有机废水（废液）时，也可在回转焙烧炉处理工业废渣。

3) 工艺流程图：

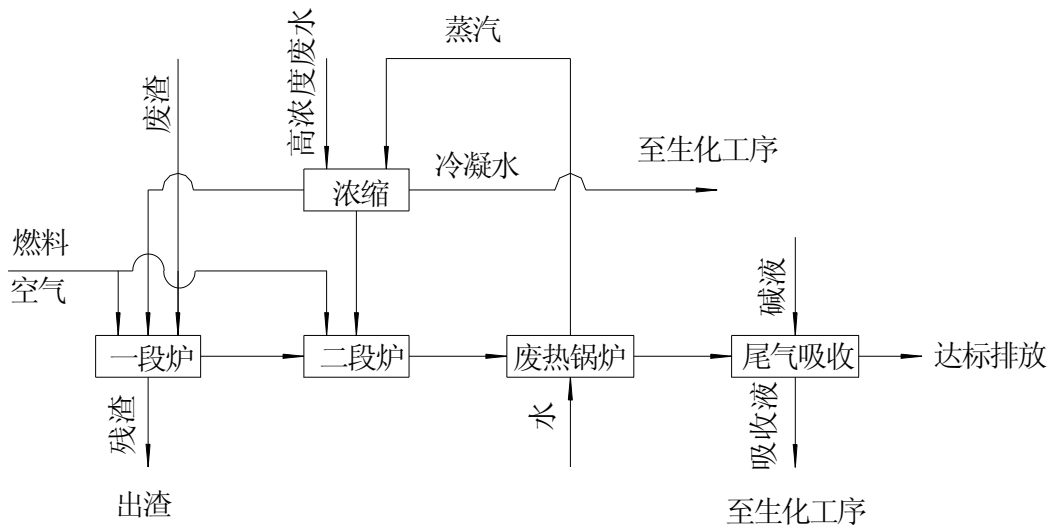


图 12 浓缩焚烧工艺流程图

(9) 生物处理法

生物处理是实现染料废水达标排放的关键技术，是企业污水处理站运行的主体工艺。经预处理的染料废水与低浓度废水混合后，可采用生物法进行处理。生物法分为好氧法、厌氧法和厌氧-好氧组合处理法。

好氧法对经预处理的染料废水中 COD_{Cr} 具有明显的去除效果，一般可达 80%左右，但色度去除率较低。目前有关采用厌氧法直接处理染料废水的相关资料在国内外报道较少。

染料的种类很多，但是其共同特点是都具有发色团并能吸收可见光，染料的微生物降解的第一步就是破坏染料的发色团，随着新型高效厌氧反应器的开发，厌氧处理装置效能已有很大提高，对进水 COD_{Cr} 浓度的要求也大大降低。

二级生物处理是以生化为主体的处理工艺，包括厌氧和好氧生物处理两部分，由于经预处理后的染料废水有机物浓度仍较高，后续生化处理一般采用厌氧+好氧组合处理工艺，能取得较好的应用效果。

生物处理法工艺流程框图如下：

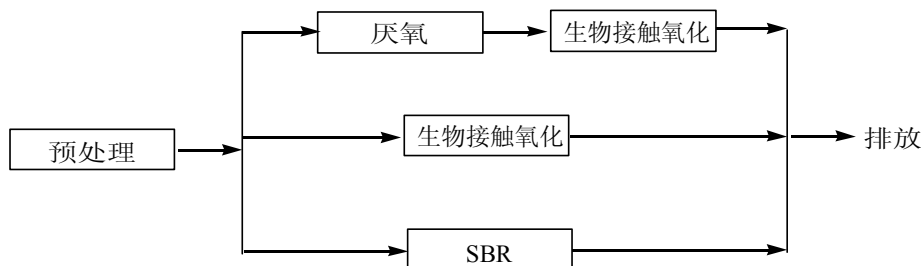


图 13 染料废水生物处理流程框图

(1) 厌氧（或水解）生物处理法

厌氧生物是指是在无氧条件下，利用厌氧微生物的代谢活动，将有机物分解并产生甲烷（ CH_4 ）

和二氧化碳（CO₂）的过程。厌氧生物处理技术可以去除废水中大部分可生物降解的有机物，尤其是对高浓度有机废水具有较好的处理效果，可以降低后续好氧处理的有机负荷和运行成本。但厌氧生物处理的出水很难达到国家的排放标准，因此厌氧生物处理通常作为后续好氧生物处理的预处理工艺。目前，染料废水一般采用厌氧水解工艺作为预处理，这在一定程度上减少了系统的污泥产量，改善了废水的可生化性，提高了废水的处理效果。

（2）好氧生物处理法

好氧生物处理技术被广泛应用于废水生物处理，且种类较多。染料废水一般采用延时曝气活性污泥法或生物接触氧化工艺进行处理，通过延长曝气时间和增加微生物量来降低进水有机负荷。这两种生物处理法具有较强的抗负荷冲击能力，同时能够减少剩余污泥产量。序批式活性污泥法（SBR）由于具有工艺简单、运行方式灵活、不易产生污泥膨胀等特点，因此被广泛应用于染料废水处理。

根据对染料生产企业的调查，由于染料废水的特点（污染物种类复杂、有机物浓度高、盐分和色度高、冲击负荷大、含有胺类、硝基物等有机毒物），目前应用效果好、工艺成熟的好氧处理工艺主要包括 A/O（A²/O）、SBR 和接触氧化。

SBR 工艺按周期间歇运行，每个周期包括进水、反应、沉淀、排水和闲置五个阶段。在 SBR 工艺中，充水比是一个非常重要的概念，其含义是每个周期进水容积与反应池容积之比。SBR 工艺充水比的倒数减 1，相当于连续流工艺的回流比，充水比越小，回流比越大。因此，要获得较好的脱氮效果，充水比尽量小；但充水比过小，反而不利。《室外排水设计规范》（GB 50014）中规定：对于高负荷运行的 SBR 工艺，其充水比宜为 0.25~0.5，低负荷运行时，充水比宜为 0.15~0.3”。《序批式活性污泥法污水处理工程技术规范》（征求意见稿）中规定：“除碳源有机物时，反应池充水比宜取 0.25~0.5；生物脱氮时，反应池充水比宜取 0.15~0.3”。考虑到综合废水排放特点及运行管理的方便，SBR 运行周期一般为 8~12 小时

综上所述，对于染料废水的处理方法，每种方法都有其各自的优点和缺点，但随着染料废水种类的不断增多，单一的处理方法不能满足出水水质要求，因此，物化法与生化法组合工艺是处理染料废水的最优方法。”下面为采用物化+生化组合工艺处理染料废水的实例。

实例一

有某染料厂企业采用絮凝—萃取--水解酸化—生物接触氧化工艺流程处理分散染料废水，处理量 4000m³/d，进水 COD_{Cr} =1000mg/L -3000mg/L.色度 300-400 倍。COD_{Cr} 平均去除率 92%。色度平均去除率 80%，达到污水综合排放标准（GB8978-96）二级。

实例二

江苏某染料厂采用厌氧折流反应池-生物接触氧化池-絮凝沉淀-砂滤工艺，经过多年稳定运行，进水水质COD_{Cr} =500-600mg/L，色度300-800倍，出水水质达污水综合排放标准一级排放标准。

实例三

天津某染料厂采用以絮凝沉淀+过滤+高级氧化组合的全物化处理工艺，处理还原染料和硫化染

料废水，处理后废水可以达到污水综合排放标准（GB8978-96）二级。

5.6 同类工程现状

5.6.1 实地调研

规范编制中，编制组对部分代表性染料企业进行了实地调研。调研内容主要包括：(1)废水产生情况：各类产品生产工艺、废水产生节点、废水产生量、排放量、主要污染物成份(2)废水治理情况：废水治理工艺、工艺原理、设计参数、处理效果、主要设备、工程投资、处理费用、排放去向等。实地调研企业名单如下表所示：

表 11 实地调研染料企业

序号	企业名称	主要产品	所在地区
1	浙江某集团股份有限公司	分散染料、活性染料	浙江省上虞市
2	浙江某股份有限公司	分散染料、活性染料、直接混纺系列染料	浙江省上虞市
3	上海某化工有限公司	活性染料	江苏省泰兴市
4	重庆某化工厂	6-硝基-1,2,4-酸氧体、1-萘酚	重庆市渝北区
5	辽宁某精化有限公司	6-硝基-1,2,4-酸氧体、1,5-萘二酚、媒介黑 PV、媒介黑 2B	辽宁省丹东市
6	湖北某集团股份有限公司	活性染料、各类染料中间体 H 酸、J 酸、吐氏酸等	湖北省荆州市
7	山西某化工有限公司	荧光增白剂 VBL、CXT、AMS	山西省运城市
8	山东某化工有限公司	H 酸	山东省潍坊市
9	浙江某集团华阳化工公司	系列荧光增白剂	浙江省
10	沈阳某化学有限公司	系列荧光增白剂	辽宁省沈阳市
11	江苏某染料股份有限公司	分散染料、活性染料	常州市武进区
12	江苏某染料有限公司	系列活性染料	江苏省泰兴市
13	重庆某化工公司	三聚氯氰等	重庆市长寿区

调研结果表明，尽管染料废水品种繁多，污染物性质差异较大，但针对废水中特征污染物的处理技术有许多共性。总体上可分为废水脱色处理技术、废水中有机中间体处理技术、生化处理技术和废水末端治理技术调。各类别代表技术见下表。

表 12 几种典型染料废水处理技术

序号	类别	主要治理方法
1	废水脱色技术	絮凝沉降、吸附、络合萃取、化学氧化等
2	中间体治理技术	络合萃取、液膜萃取、湿式氧化、树脂吸附、浓缩焚烧等
3	二级生物处理技术	A/O、A/A/O、A/O/O 等
4	深度处理技术	活性炭吸附、高级氧化、超滤等

部分调研企业的综合废水处理工艺如下表所示：

表 13 部分调研企业综合废水治理工艺

序号	企业性质	产品名称	主要工艺
1	上海某化工有限公司	各种活性染料	清污收集→络合萃取-絮凝→生化处理→园区污水处理厂 滤渣脱水后送焚烧场
2	浙江某染料化工有限公司	分散染料	收集→中和→沉淀→生化→化学氧化→絮凝→排放至园区污水处理厂 滤渣脱水后送焚烧场
		活性染料、酸性染料	收集→絮凝→生化→排放至园区污水处理厂 滤渣脱水后送焚烧场
3	浙江某染料化工有限公司	活性染料	收集→絮凝→生化→排放至园区污水处理厂 滤渣脱水后送焚烧场
		分散染料	收集→中和→沉淀→好氧生化→SBR→化学氧化→排放至园区污水处理厂
		直接混纺系列染料	收集→絮凝→生化处理→排放
4	江苏某染料化工有限公司	蒽醌中间体、分散染料	收集→调节→化学氧化→UASB→调节→缺氧生化→好氧生化→沉淀→排放至园区
5	湖北某化工公司	活性染料	收集→絮凝→化学氧化→生化→排放
		H 酸中间体	湿式氧化预处理+生化处理
		吐氏酸	络合萃取—生化处理→排放
		含盐废水	蒸发浓缩→蒸出水生化处理→釜残液焚烧处理
6	山西某化工有限公司	荧光增白剂	液膜萃取预处理→酸析处理→生化处理→排放至园区污水处理厂
7	重庆某化工有限公司	三聚氯氰	液膜萃取工艺预处理→生化处理→排放
8	山东某化工公司	H 酸	湿式氧化预处理—二级生化处理→排放

5.6.2 工程实例

5.6.2.1 荧光增白剂生产废水处理工程实例

山西某企业专业生产荧光增白剂，废水主要为高浓度废水（AMS 生产废水、CXT 生产废水和 VBL 生产废水）和低浓度废水（真空系统循环水、地面冲洗水和生活废水）的混合废水。AMS、CXT 和 VBL 的废水排放量分别为 240 吨/日、240 吨/日和 120 吨/日。

(1) 废水处理工艺：

- 1) 采用液膜萃取工艺从废水中回收吗啉、D 酸、苯胺类有机物；
- 2) 采用酸析工艺进行二级处理；

3) 采用生化工艺处理综合废水。

(2) 工艺参数及处理过程

液膜萃取工艺处理该企业生产废水，设计处理能力为72000t/a，萃取剂为油包水类乳化液，内水相为10%硫酸溶液，油内比（油相与水相比）为2：1，在乳化机高速剪切下制成乳化液。将废水pH调至9-10，乳水比为1：6.7，萃取反应时间1小时。反应结束后的萃取相经静电破乳，破乳时间1小时，破乳后的油相可再次用于制乳，水相为回收相，可回用于生产。

液膜萃取后的废水用98%硫酸调pH至3-4，产生固体物质，该酸析物为产品。

酸析后的废水进入生化处理装置，与该企业其它低浓度废水混合进入A/O生化装置生化处理。

(3) 废水处理工艺流程

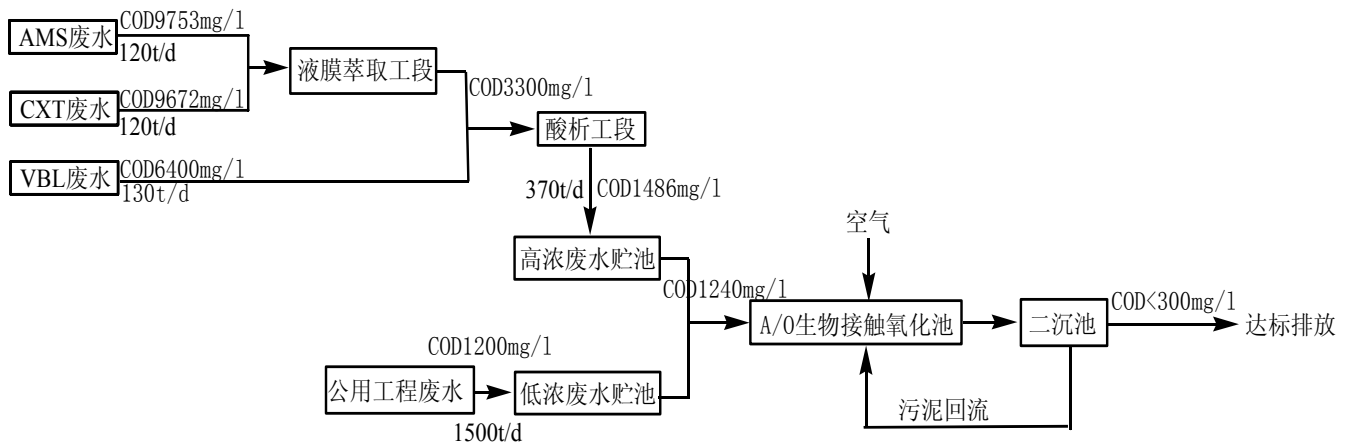


图 14 山西某企业荧光增白剂生产废水处理工艺流程

(4) 处理效果

荧光增白剂废水的预处理和生化处理效果分别见下表：

表 14 荧光增白剂废水预处理效果

废水名称	处理方法	COD _{cr} (mg/L)		去除率 (%)
		处理前	处理后	
VBL 废水	酸析	4997	3692	29
AMS 废水	液膜萃取	9753	3295	66
	酸析	3295	1668	49
CXT 废水	液膜萃取	9672	3149	67
	酸析	3149	1303	59

表 15 生化处理效果

废水名称	COD _{cr} (mg/L)		去除率 (%)
	处理前	处理后	
预处理后的工艺废水与低浓度废水	1700~2500	300~500	

处理后废水达到了所在园区的接管标准。

(5) 工程投资：

液膜萃取设备投资：287 万元；

酸析设备投资为：85 万元；

生化处理设备投资：650 万元。

(6) 处理成本

预处理成本：26 元/t 废水（回收相所得产值未计），主要是药剂费、动力及人工费。

生化处理成本：0.8 元/t 废水。

5.6.2.2 活性染料生产废水处理工程实例

上海某公司专业生产活性染料，年产量 15000 吨。活性染料的主要产品包括：2GLN 深蓝（产量为 400 吨/年）、BPS 深蓝（产量为 50 吨/年）、GF 橙（产量为 100 吨/年）、K-GN 橙（产量为 100 吨/年）、RBL 红（产量为 200 吨/年）、2BF 红（产量为 100 吨/年）、6BF 红（产量为 30 吨/年）、FBL 红（产量为 50 吨/年）、RC3 黄（产量为 200 吨/年）。上述产品生产过程中产生高浓度有机废水，废水产生量约为 90000 吨/年。

(1) 废水处理工艺为：

- 1) 采用络合萃取法去除废水的有机物及色度；
- 2) 采用生化法处理综合废水。

(2) 工艺参数及处理过程

萃取工艺预处理该企业生产废水，设计处理能力为90000t/a，萃取剂为有机胺复配类。将废水pH调至2-3，油水比为1：8，萃取反应时间1小时。反应结束后的萃取相经15%氢氧化钠反萃，反萃时间1小时，反萃后的油相可循环套用，水相为回收相，收集后可作为低档次染料，异构体多到不能使用时，需焚烧处理。

萃取后的废水具有可生化性，与该企业其它低浓度废水混合进入生化装置生化处理。

(3) 工艺流程图

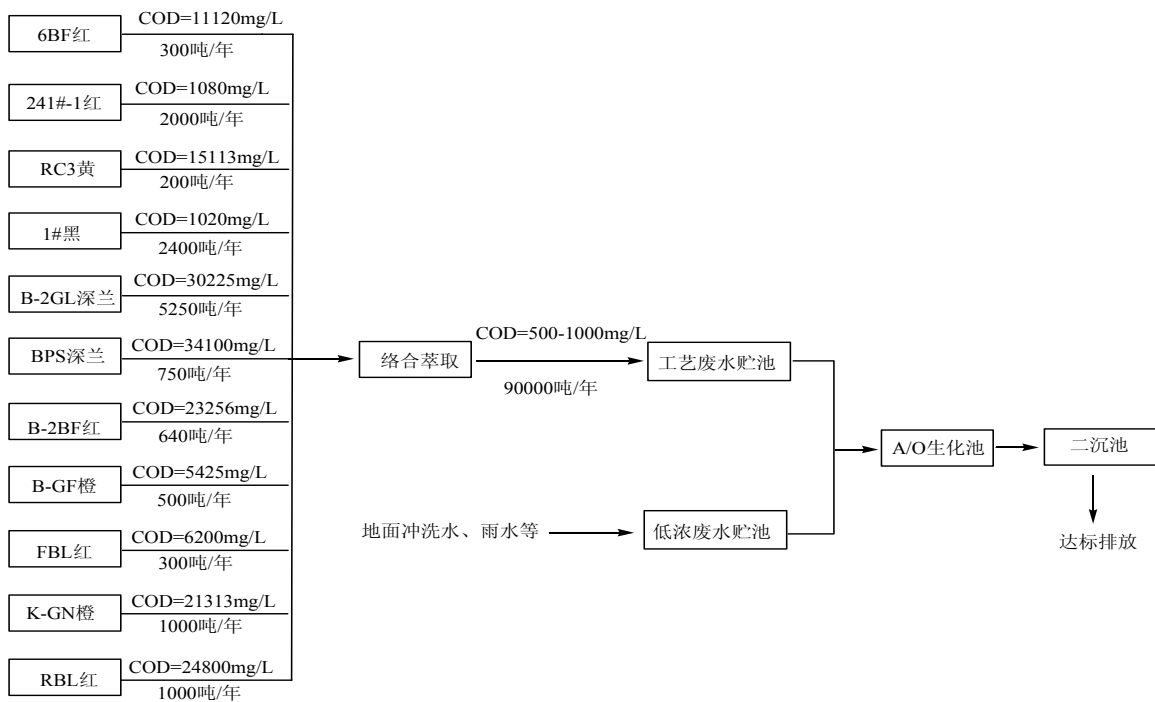


图 15 上海某企业活性染料生产废水处理工艺流程

(4) 处理效果

活性染料废水的预处理效果和生化处理效果分别见下表：

表 16 活性染料废水预处理效果

废水名称	预处理方法	处理前		处理后	去除率 (%)
		COD _{cr} (mg/L)	色度 (倍数)		
B-6BF	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	11120	496	95.5
		色度 (倍数)	100000	<50	>99
241#-1 红	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	1080	576	47.6
		色度(倍数)	10000	<50	>99
		色度(倍数)	10000	<50	>99
RC(III)黄	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	15113	12000	20.3
		色度(倍数)	2500	<50	>98
1#黑	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	1020	40	96
		色度 (倍数)	1600	<50	>97
B-2GL 深兰	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	30225	2400	92.1
		色度(倍数)	100000	<50	>99
BPS 深兰	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	34100	9365	72.5
		色度(倍数)	4000	<100	>97
B-GF 橙	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	5425	1280	76.4
		色度(倍数)	2500	<50	>98
K-GN 橙	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	21313	1259	94
		色度(倍数)	100000	<50	>99
RBL 红	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	24800	5037	79.7
		色度(倍数)	20000	<50	>99

废水名称	预处理方法	处理前		处理后	去除率 (%)
		COD _{cr} (mg/L)			
B-2BF 红	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	23250	1240	94.7
		色度(倍数)	20000	<50	>99
FBL 红	络合萃取	COD _{cr} (mg/L)	6200	3240	48
		色度(倍数)	10000	<50	>99

表 17 生化处理效果

废水名称	COD _{cr} (mg/L)		去除率 (%)
	处理前	处理后	
预处理后的工艺废水与低浓度废水	800~1200	200~300	

处理后废水达到了所在园区的接管标准。

(5) 工程投资

络合萃取设备投资：370 万元；

生化处理设备投资：350 万元。

(6) 处理成本

预处理成本：21 元/t 废水。(回收相所得产值未计)

生化处理成本：0.8 元/t 废水。

5.6.2.3 树脂吸附处理工程实例

(1) 2,3-酸(3-羟基-2-萘甲酸)生产废水的治理资源化

2,3-酸是一种重要的萘系染料和颜料中间体，是生产色酚 AS 系偶氮颜料的主要原料。在生产过程中，每生产一吨 2,3-酸要排放 38 吨左右的废水，废水的 COD_{cr} 约 2500mg/L，含有 2-萘酚，2,3-酸和 2,6-酸及硫酸钠无机盐等。

上海、重庆、吉林、天津等地区多家生产 2,3-酸的染料企业采用 NDA-708 树脂固定床吸附工艺处理 2,3-酸废水，长期运行结果表明，2-萘酚和 2,3-酸的去除率为 98%以上，出水 COD_{cr} 小于 100 g/L，经碱中和后可直接达标排放。吸附后的饱和树脂经洗脱再生，可以回收 2-萘酚和 2,3-酸，回收率大于 95%，并可返回生产工段应用。2,3-酸生产废水树脂吸附处理效果见表 19。

表 18 树脂吸附 2,3-酸生产废水效果

项目	颜色	pH	COD _{cr} (mg/L)	2-萘酚 (mg/L)	2,3-酸 (mg/L)	2,6-酸 (mg/L)
原废水	浅黄	2.18~2.34	3500~4700	760	65	61
处理后	无色透明	6~9	<100	<5.0	<1.0	<1.0

大孔树脂吸附处理 2,3-酸生产废水工艺流程如图 18 所示。

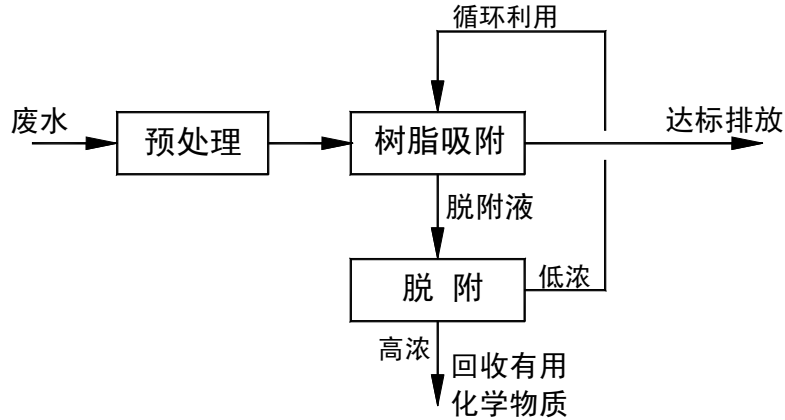


图 16 大孔树脂吸附处理 2,3-酸生产废水工艺流程图

(2) 2-萘酚生产废水的治理资源化:

2-萘酚是一种重要的有机合成原料及染料中间体，可用于制造吐氏酸、丁酸以及偶氮染料等。目前国内厂家主要以萘为原料，经磺化和碱熔工艺生产 2-萘酚，因此在生产过程中会产生高浓度含萘磺酸钠的母液废水。废水的 COD_{cr} 高达 35000~40000mg/L，含有萘磺酸钠、多磺酸类及亚硫酸钠无机盐等。

重庆、吉林、苏州、南京等地区多家等生产 2-萘酚的染料企业采用 ND-900、NDA-7 特种树脂固定床吸附工艺处理 2-萘酚生产废水，萘磺酸钠去除率大于 90%，出水 COD_{cr} 小于 1000mg/L，经生化处理后可达标排放，吸附后的饱和树脂洗脱再生，循环使用。高浓度脱附液加碱回收物为符合质量要求的 β-萘磺酸钠。二次树脂吸附的脱附液无回收价值，浓缩后以危险废弃物处理。2-萘酚生产废水树脂吸附处理效果见表 20。

表 19 树脂吸附处理 2-萘酚生产废水效果一览表

项目	颜色	pH	COD _{cr} (mg/L)	β-萘磺酸钠 (mg/L)	无机盐 (mg/L)
原废水	红棕色	6~7	35000~40000	8000~9000	8%
处理后	无色透明	6~9	<1000	400~500	7-8%

大孔树脂吸附处理 2-萘酚生产废水工艺流程如图 19 所示。

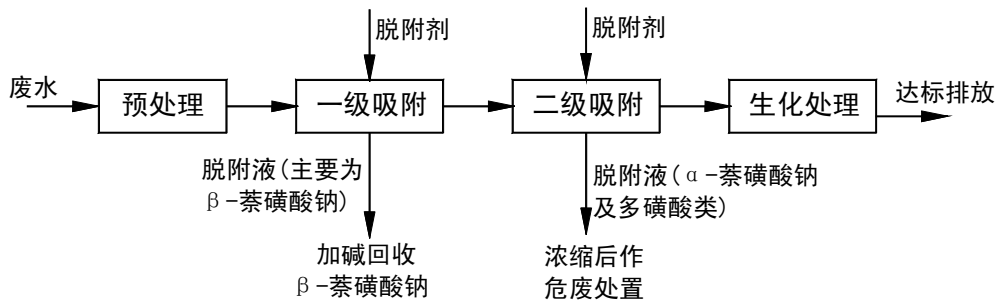


图 17 大孔树脂吸附处理 2-萘酚生产废水工艺流程图

5.6.2.4 染料中间体废水处理工程实例

目前较先进、应用较多的染料中间体废水预处理工艺是萃取法，如络合萃取、溶剂萃取、液膜萃取等。萃取回收相可作为资源回收利用，是一种减排技术。COD_{cr} 去除率 85-95%，色度去除率

90%。处理后废水具有较好的可生化性。以吐氏酸废水 COD_{Cr} 20000mg/l 计，处理成本为 55~60 元/吨废水。

对于某些含酸量较高（硫酸 20~50%）的中间体废水，例如加氢还原法产生的 H 酸废水，可采用络合萃取工艺去除废水内的有机物杂质，COD_{Cr} 去除率为 92.5%以上，并且废酸可回收利用。

(1) 三聚氯氰废水预处理

重庆某公司年产 10000 吨三聚氯氰，废水产生量：650 吨/日。废水主要为三聚氯氰生产产生的高浓度废水工艺废水，真空系统循环水、地面冲洗水及生活废水等低浓度废水。该废水含有 CN⁻、NH₃-N、甲酸钠及近饱和的无机盐，三聚氯氰废水治理问题是影响该行业可持续发展的老大难问题。

三聚氯氰废水中含有的氰根、氨氮等物质，对生物产生毒性，同时又是可利用的资源。采用液膜分离工艺处理三聚氯氰废水，可从废水中回收氰化物，NH₃-N，同时还可降低系统的有机物负荷。

a.三聚氯氰废水处理工艺流程

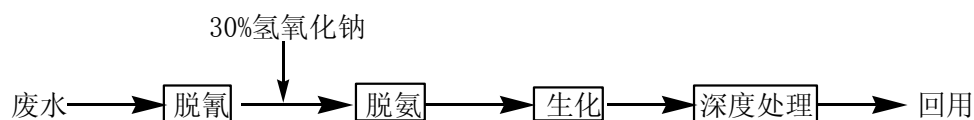


图 18 三聚氯氰生产废水处理工艺流程

b.处理效果

三聚氯氰废水预处理效果见下表：

表 20 三聚氯氰废水预处理效果

废水名称	处理方法	CN ⁻ 或 NH ₃ -N (mg/L)		去除率 (%)
		处理前	处理后	
三聚氯氰废水	液膜萃取脱氧	485	10	98
	液膜萃取脱氨氮	1328	30	97

注：回收相为浓度 12-15%的氰化钠和 15-20%的硫酸铵，可作为资源利用。

c.工程投资：

液膜萃取设备投资：871 万元。

d.处理成本

预处理成本：18.4 元/t 废水（回收相所得产值未计），主要是药剂费、动力及人工费。

6 主要技术内容及说明

6.1 适用范围

本标准对染料废水治理工程设计、施工、验收和运行管理提出了技术要求。

本标准适用于染料生产工业企业的新建、改建和扩建废水治理工程的设计、设备采购、施工及安装、调试、验收和运行管理，可作为环境影响评价、设计、施工、建设项目竣工、环境保护验收及建成后运行与管理的技术依据。

6.2 规范性引用文件

本标准引用了相关的法规、规范和标准。现行的废水处理技术及工业、企业环保类标准是制定本标准的法律依据，其中有关条款是制定本标准的技术基础，引用此类文件，使本标准具有合法性和权威性。

染料化工综合废水处理站主体工艺与现有城镇废水和工业废水处理工艺有许多共性。标准中关于工艺、设备、管件等方面的规定引用了现行的国家及部级标准和技术规范。同时，有关工程施工、安装、调试、验收等规范均是本标准的引用文件。

6.3 术语和定义

(1) 本标准直接引用《染料名词术语》GB/T 6687-2006 中的相关术语；

(2) 直接引用《给水排水设计基本术语标准》GBJ 125-89 中相关术语；

为便于对标准条文的理解，本标准补充了与上述术语相关的定义。

(3) 工艺废水：染料生产过程中，特定生产工艺的某一生产工序排放的尚未与其他废水混合的车间排放口排放的废水。

(4) 公用工程废水：真空系统废水、设备、地面冲洗水、厂区生活污水、冷却水、厂区锅炉和电站排水等。

(5) 综合废水：工艺废水与公用工程废水的混合水。

(6) 特征污染物：染料废水中含有的染料及异构体、中间体及原料。

(7) 废水产生量：产品制造过程产生的车间排放口排水，指工艺废水。

(8) 废水排放量：指生产设施或企业排出的、没有使用功能的污水的量。包括与生产有直接或间接关系的各种外排污水（包括车间排放口排水，及厂区生活污水、冷却水、厂区锅炉和电站排水等）。

(9) 单位产品基准排水量

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位染料产品的污水排放量上限值。单位 m^3/t 产品。

(10) 公共污水处理系统

指通过纳污管道等方式收集废水，为排污单位提供废水处理服务的企业或机构，包括各种规模和类型的城镇污水处理厂、区域（包括各类工业园区、开发区、工业聚集地等）污水处理厂等。

(11) 直接排放

指排污单位直接向环境排放水污染物的行为。

(12) 间接排放

指排污单位向公共污水处理系统排放水污染物的行为。

(13) 预处理：Pretreatment

指为控制综合废水的进水水质，对某些高浓度的不符合集中处理工艺要求的未经混和的工艺废水单独进行的以削减污染负荷为目的的处理。

(14) 一级处理：primary treatment

指综合废水集中处理工艺中，为使废水水质满足生化处理的进水水质要求，在进入生物反应池前进行的一系列物化处理的总称，包括中和、调节、沉砂、沉淀等工艺单元单独或组合处理的工艺过程。

(15) 二级处理：secondary treatment

指废水经一级处理后，用生物处理的方法继续去除废水中染料及染料中间体等溶解性有机物的处理过程。

(16) 三级处理：tertiary treatment

指为使生物处理出水水质满足排放要求，在废水流出反应池后进行的一系列物化处理的总称，包括高级氧化、絮凝、过滤、吸附等工艺单元的组合工艺过程。

6.4 废水水量和水质

目前，在没有染料行业水污染物排放标准的情况下，为能够提供与实际生产相符合的废水治理工程设计规范，本标准结合调研和清洁生产情况，规定了染料废水产生量、排放量及水污染物排放总量的范围，为治理工程设计提供依据。。

6.4.1 水污染物基准水量排放浓度的计算

单位产品水污染物基准水量排放浓度计算：

生产不同类别的染料产品，其单位产品基准排水量分别按下式计算。

产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

$$\text{水污染物基准水量排放浓度} = \frac{\text{单位产品实际排水量}}{\text{单位产品基准排水量}} \times \text{实测水污染物浓度}$$

当企业同时生产两种以上单位产品基准排水量的不同的产品，且将产生的污水混合处理排放时，按下式换算水污染物基准水量排放浓度：

$$C_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i \times q_{i\text{基}}} \times C_{\text{实}}$$

式中：

$C_{\text{基}}$ —水污染物基准水量排放浓度，mg/L；

$Q_{\text{总}}$ —实际排水总量，m³/d；

Y_i —第*i*种产品产量，t/d；

$q_{i\text{基}}$ —第*i*种产品的单位产品基准排水量，m³/t；

$C_{\text{实}}$ —实测水污染物浓度，mg/L。

若 $Q_{\text{总}}$ 与 $\sum Y_i \times q_{i\text{基}}$ 的比值小于等于 1，则以水污染物实测浓度作为设计依据。

6.4.2 染料工艺废水水量、废水成份及水质。

(1) 主要染料废水水质水量

表 21 主要染料生产工艺废水水质水量表

序号	染料种类	主要污染物	废水水量 ¹ (t/t)	COD _{Cr} (mg/L)
1	分散染料	亚硝酸钠、硫酸钠、硝基苯胺有机物、蒽醌有机物等	20~40	2000~6000
2	活性染料	三聚氯氰、H 酸、J 酸、对位酯、钠盐及衍生物等	10~20	5000~20000
3	硫化染料	硫代硫酸钠、氯化钠、副产品、染料及未反应完全的原料等	5~25	3000~10000
4	还原染料	硫酸钠、亚硝酸钠、副产品、染料及未反应完全的原料等	50~100	2000~15000
5	荧光增白剂	DSD 酸、苯胺、吗啉等	8~15	8000~12000
6	其它染料	硫酸钠、有机磺酸、氨基类有机物等	5~35	2000~20000

注：表中废水水量是指工艺废水，不包括公用工程废水。

(3) 染料生产公用工程废水情况

废水量按吨产品工艺废水产生量的 8%~10% 倍计。

染料生产公用工程废水水质见下表

表 22 染料生产公用工程废水情况

项目名称	主要成分	COD (mg/L)	B/C	pH
真空系统废水	低沸点化合物	800~1000	0.4	5~6
设备、地面冲洗水	少量染料及中间体	400~500	0.2	5~7
生活污水、初期雨水	常规污染物	300~500	0.5	5~7
其它		300~400		
合计		500~800	0.4	6

6.5 总体要求

6.5.1 一般规定

对于染料工业废水治理，应通过以下措施完成：

- (1) 推行清洁生产能够有效降低废水排放量和水污染负荷；
- (2) 企业采取清污分流，分类收集，污污分治的方式有利于废水的分类处理，提高环境效益和经济效益；
- (3) 废水分类收集有利于原料回收、降低废水处理难度。

因此，本标准从清洁生产、废水收集、废水处理程度、工艺方案确定、废水达标排放等方面，结合相关法律、法规和技术政策，制定了染料工业废水污染控制的原则性要求。

6.5.2 建设规模

工程建设规模包括设计水量和设计水质两部分内容，规模的确定是影响工程投资的主要方面，是关系工程投资效益能否顺利实现，提高经济效益的基础。规模大于实际需求，而短期内又无活达

到建设规模，即造成工程投资的浪费和一定的经济损失，又给运行管理工作增加了许多麻烦。规模小于实际需要，则不能达到建设的目的，尤其是对废水处理工程出水水质的达标排放和管理增加了困难。因此，确定符合实际又适应发展需要的建设规模是非常重要的。

本标准强调工程规模从实际出发，通过分析比较现有的或同类工程废水排放情况，并结合企业清洁生产水平、生产计划和排水体制等因素，基于物料平衡计算确定工程的建设规模。

由于考虑到染料化工废水治理工程建设规模应与生产建设规模、生产周期内水量、水质的变化相匹配，本标准在充分调研和理论分析的基础上，针对染料废水收集系统、脱色工艺、中间体治理设施和综合废水处理站各环节，分别规定了废水治理工程的建设规模要点，具体如下：

(1) 排水管一般使用年限较长，改建困难，其断面尺寸应按规划的最大日最大时流量确定，规划目标应与企业生产规划相一致；

(2) 由于染料工业废水排放呈不均匀特性，综合废水处理站废水收集池的设计流量应按最大日设计流量计算。当废水被泵提升进入集水池时，还需按泵的最大组合流量校核管渠输水能力；

(3) 废水收集池应具有较强的水质和水量调节能力。根据国内设计经验，收集池后的废水处理设施可按照最大日流量设计；

(4) 生化反应池污泥龄长，产生量相对稳定，对进水冲击负荷具有较大的缓冲作用。根据同类废水设计经验，污泥处理系统处理能力应按平均日流量设计计算。

6.5.3 项目构成

染料化工废水治理工程是相对独立和完整的系统，项目构成除主体工程外，还应包括保证主体工程正常运行的配套工程、生产管理和生活服务设施。

从工艺组成方面看，项目组成包括废水脱色单元、中间体治理单元和综合废水处理单元。综合废水处理站包括综合废水生化处理系统、深度处理工程系统和污泥处理与处置系统（废水脱色单元和中间体治理单元产生的污泥也纳入该系统）。

6.5.4 处理工艺的选择

本标准提出的治理技术是目前比较成熟、技术经济指标比较合理的技术，其它一些技术由于现阶段工艺应用具有一定的局限性，未纳入本标准中。

染料工业废水治理工程体系见下图。

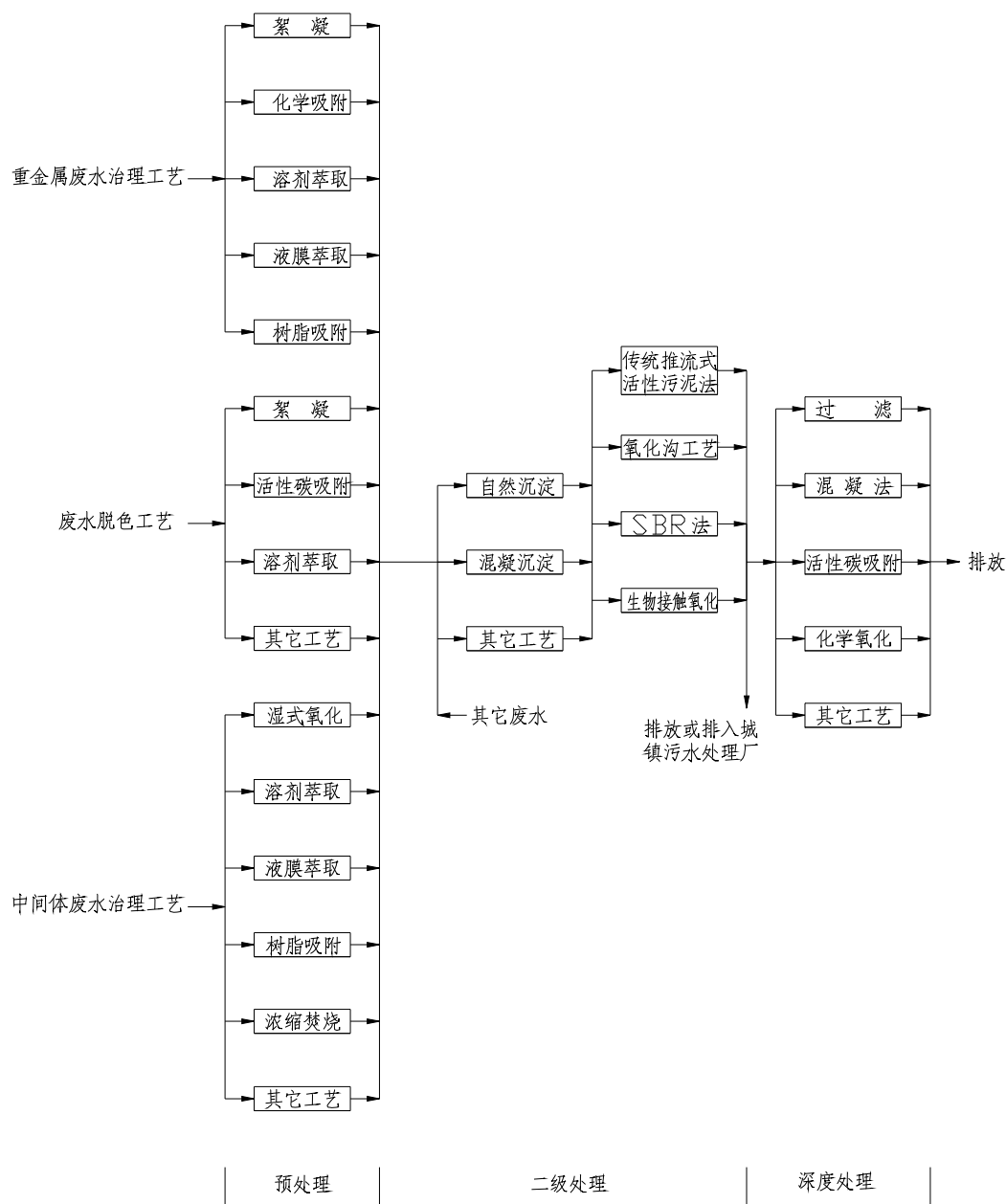


图 19 染料工业废水治理工艺流程图

6.5.6 厂址选择和总体布置

本标准规定了总体布置应符合的相关标准和规范,《工业企业总平面设计规范》(GB50187)是关于工业企业总平面布置的指导性标准,标准从厂址选择、总体规划、总平面布置、运输路线、竖向设计、管线综合布置、绿化布置、主要技术经济指标等方面作了系统的规定,可作为染料化工废水治理工程厂址选择和总体布置的依据。同时,由于综合废水处理站在处理工艺、生产管理等方面与城镇污水处理厂有相似之处,其厂址选择、平面和竖向设计、总图运输、管线综合及绿化布置等方面也可参照《室外排水设计规范》(GB50014)中的相关规定。

根据处理工艺、污泥处理流程、各种构筑物的形状大小及其组合,结合厂址地形、气候和地质

条件等，染料废水治理工程可有多种总体布置形式，必须综合确定。

企业废水治理工程由于用地限制等原因，一般情况下，其用地指标较城镇污水处理厂紧张，各构筑物间的间距较小，同时，为节约土地和工程投资，可共用相邻生产系统的公辅设施。

6.6 废水处理工艺设计

6.6.1 清污分流与储运

本技术规范针对生产车间废水清污分流、废水储池、废水输送及废水预处理车间位置要求如下：

(1) 清污分流要求

①染料生产车间排放的废水有工艺废水（高浓度废水）和冷却用水、地面冲洗水、生活废水等低浓度废水。工艺废水按废水排放节点、废水水质及废水中所含污染物的理化性质、对废水采取的相应预处理技术的不同进行分类收集；低浓度废水收集后进入低浓度废水贮池。不同排污节点产生的工艺废水中含有不同的有机污染物，单独收集便于治理，也便于从中回收有用资源，实现废水资源化再利用。

②下雨初期（前 15 分钟内）的雨水将收集在收集池内，用泵抽至低浓度污水收集池内，进入生化系统进行处理。

③生产车间及厂区内所有生活用水包括宿舍、食堂、办公楼的生活用水将收集在接至低浓度污水池内，经过低浓度污水池收集后再排至污水处理站处理。

(2) 储池要求

工艺废水储存池的有效容积应能够存储 48 小时排水量的要求，同时也可作为生产车间废水事故池。储存池前应设隔油沉砂池，并设出油口和排泥口。

(3) 输送要求

生产车间排放的废水输送管道需架空敷设，不得埋地。

(4) 预处理车间位置要求

预处理车间应按其火灾危险性分类，根据建筑设计防火规范建在生产车间排放口处或工艺废水储池附近。

6.6.2 预处理

6.6.2.1 预处理单元工艺

本标准提出的是目前较成熟、技术经济指标较合理的工艺

(1) 三效（或二效）蒸发浓缩-两段焚烧工艺

该工艺适合盐含量较高的染料废水的治理。

本标准提出采用三效（或两效）蒸发-两段焚烧工艺处理染料废水。其蒸出液主要为低沸点有机物，易于生化处理，可作为低浓度废水进入生化系统，其釜残为饱和盐，可焚烧处理。

蒸发浓缩工艺的主要设计参数如下：

表 19 三效蒸发浓缩工艺主要设计参数

治理工艺	pH	进料温度	蒸汽压力	蒸发温度	真空度	出料温度
三效蒸发	7~8	常温	0.3 MPa	80~95℃	-0.07MPa	80℃
两效蒸发	7~8	常温	0.3 MPa	80~95℃	-0.07MPa	80℃

两段焚烧工艺的主要设计参数：

表 20 两段焚烧工艺主要设计参数

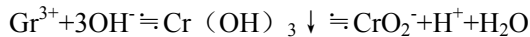
治理工艺	一段炉温度	二段炉温度	二段炉停留时间	真空度	进料方式
两段焚烧	550~650℃	≥1100℃	≥3s	微负压	分散状态

(2) 碱沉淀

碱沉淀用于处理重金属染料含铬废液，是目前技术成熟、使用普遍的处理工艺，其处理过程是含铬废液通过加碱沉淀，压滤成铬饼，单独存放、处置或经酸化后循环利用。该工艺铬回收率可达99%以上，上清液中的总铬含量小于1mg/L。

典型的碱沉淀回收工艺主要包括贮存、反应、压滤、水洗等环节。常用的沉淀剂包括MgO、Ca(OH)₂、NaOH、Na₂CO₃和NaAlO₂等。MgO沉淀回收效果较好，为降低成本，可适当添加NaOH或Ca(OH)₂，控制pH 8.5-10.0之间。

加碱沉淀按照下列化学反应方程式进行：



根据Cr(OH)₃溶解度与pH值的关系曲线可知，Cr(OH)₃形成稳定沉淀对应的pH范围为8.5~10.0，其溶度积常数K_{sp}=8.4×10⁻⁴，调整合适的pH值是保证废液中铬浓度的关键指标。实际操作中，加碱沉淀反应的控制终点pH值多在8.5~9.0范围内。

考虑生产周期及废水排放特点，贮液池容积一般按照不小于2天考虑。通常情况下，反应沉淀时间越长，效果越好。根据调查，反应时间取1hr，沉淀时间为3h时，处理效果较好，且反应时可采用空气或机械进行搅拌。

沉淀分离出的铬泥可采用板框压滤机压滤，压滤周期为4~6h，泥饼含水率低于70%，工作能力大于1.5kg/m²。铬泥通过酸化可以回用于生产工艺。

(3) 电解法

电解法在含铬废水治理中较常见。在电解过程中，阳极铁板溶解成亚铁离子，在酸性条件下亚铁离子将六价铬离子还原成三价铬离子，同时由于阴极析出氢气，使废水pH值逐步上升，最后呈中性，此时Cr³⁺和Fe³⁺都以氢氧化物沉淀析出。处理后废水全部回用，过滤池内填料定期在锅炉房焚烧，达到了综合治理电镀含铬废水的目的。

采用电解技术应注意以下几个方面：a)需要定期更换极板；b)在一定酸性介质中，氢氧化铬有被重新溶解的可能；c)沉淀过滤池内的填料必须定期处理，焚烧彻底，否则会引起二次污染。

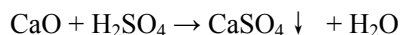
(4) 化学中和法

化学中和法是强酸性废水治理常用的一种预处理工艺。

氧化钙中和沉淀处理酸性废水是目前技术成熟、使用普遍的处理技术，其工艺过程是废水通过

加氧化钙中和，然后沉淀。典型的中和沉淀工艺主要包括废水储存、中和和压滤等环节。

氧化钙中和法的反应方程式如下：



染料废水进入废水储池，储池容积一般按照不小于2d考虑。氧化钙中和反应沉淀后，上清液pH值可达6~9。

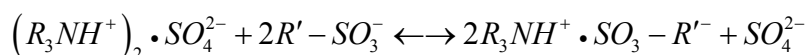
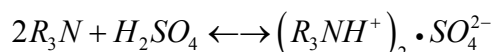
实际应用中，由于钙离子在与废水中硫酸发生化学反应时，也会与废水中其它化学物质反应，因此，氧化钙实际投加量应通过现场试验确定。

(5) 络合萃取

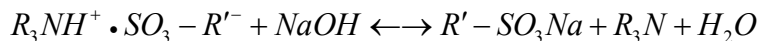
染料废水中主要污染物有三聚氯氰、氨基苯磺酸、双磺酸、对位酯和J酸等。许多物质是有机磺酸类化合物，分子中除了具有磺酸基团外，同时还具有其他官能团(如-OH, COOH等)，宜采用络合萃取法进行分离。络合萃取法处理芳香族磺酸类有机化工废水是利用胺类化合物特别是叔胺类萃取剂能与芳香磺酸类化合物形成络合物而脱离水相的机理，在碱性条件下反萃取使络合剂再生。

回收相可用于制造低档染料，但当回收相套用到影响产品质量时需进行焚烧处理（同 6.6.2）。

萃取反应方程式如下：



反萃取反应方程式如下：



络合萃取工艺的主要设计参数：

表 21 络合萃取工艺主要设计参数

治理工艺	pH	加入量 (kg/kg COD _{cr})	反应时间 (h)	分离时间 (h)	运行方式	
					水量≥100t/d	水量<100t/d
络合萃取	1~2	3~5	≥1	≥3	连续	间歇

表 22 反萃取工艺主要设计参数

治理工艺	反萃剂浓度	油相与反萃相体积比	反应时间 (h)	分离时间 (h)	运行方式
反萃取	10~15%NaOH 或 Na ₂ CO ₃	1: (2~10)	≥1	≥3	间歇

(6) 化学絮凝法

化学絮凝法所采用的混凝剂多半以铝盐或铁盐，其中以碱式氯化铝（PAC）的架桥吸附性能较好，而以硫酸亚铁的价格为最低。

当采用硫酸亚铁为混凝剂进行污水絮凝处理时，其理论投加量应根据活性染料浓度按照下式确定：

$$W = \frac{CDM}{1000}$$

式中：W—FeSO₄·7H₂O投加量，kg；

C—废水中活性染料浓度，mg/L；

D—FeSO₄·7H₂O与活性染料的摩尔质量比；

M—活性染料的废水处理量，m³。

实际应用中，由于硫酸亚铁在与染料分子发生反应时，也与其它污染物发生絮凝反应，因此，实际投加量较理论多，具体应通过现场试验确定。标准中规定的其他工艺参数应根据文献资料 and 理论分析确定。

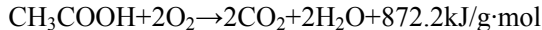
由于染料废水大多偏酸性，而硫酸亚铁等絮凝剂最佳pH值适用范围一般在7左右，为降低絮凝剂的消耗量，絮凝反应前应将活性染料废水pH值调整在8~9范围内。絮凝反应沉淀后，上清液pH值可达7左右。

(7) 湿式氧化

湿式氧化法(WAO)是指在高温、高压条件下通入空气，将废水中的有机物直接氧化的过程。

湿式氧化工艺处理高浓度工业废水是一个涉及液、气两相的复杂反应过程，主要发生下列氧化放热反应：

1) 以有机物(碳水化合物、BOD、COD_{cr})为例：



2) 以氮化物(NH₃、有机氮化物)为例：



3) 以硫化物(硫化氢、有机硫化物)为例：



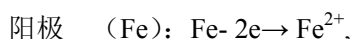
湿式氧化工艺的主要设计参数：

表 23 湿式氧化工艺的主要设计参数

治理工艺	pH	反应温度	反应压力	反应时间	反应器材质	出料温度
湿式氧化	>7	170~300℃	4.0~8.0MPa	>2h	钛材	5~60℃

(8) 铁碳微电解

铁碳微电解是当将铁屑和碳颗粒浸没在酸性废水中时，由于铁和碳之间存在的电极电位差，废水中会形成无数个微原电池，这些细微电池是以电位低的铁为阴极，电位高的碳为阳极，在含有酸性电解质的水溶液中发生电化学反应，反应结果是铁受到腐蚀变成二价铁离子进入溶液。由于铁离子有混凝作用，它与污染物中带微弱负电荷的微粒异性相吸，形成比较稳定的絮凝物(也叫铁泥)而去除。其化学反应方程式如下：



阴极 (C): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2[\text{H}] \rightarrow \text{H}_2$

反应中产生的了 Fe^{2+} 和 H 原子，它们具有高化学活性，能改变废水中许多有机物的结构和特性，使有机物发生断链、开环等作用。

在实际应用过程中，反应前应将废水 pH 值调整在 2~3 范围内，曝气量按气水比 (10~15): 1 计，废水在铁碳微电解池内的停留时间为 3h~5h。反应装置运行一段时间后，铁碳上会形成一层铁垢，需用 1~5% 的稀硫酸进行冲洗。

(9) 液膜萃取

许多染料工艺废水中含有较高浓度的苯胺、吗啉，它们既是有毒有害的污染物，又是价格昂贵的化工原料，通过液膜的选择性渗透作用可以将其回收利用，这样不但能提高废水的可生化性，而且由于回收的苯胺、吗啉可套用于生产工艺而降低了生产成本。

液膜萃取工艺的主要设计参数：

表 24 液膜萃取工艺的主要设计参数

治理工艺	工作温度	内水相	乳水比	pH	停留时间	破乳方式	破乳时间
液膜分离	$\leq 38^\circ\text{C}$	8~12%硫酸	1: (10~20)	≥ 7	30~60min	静电破乳	$\geq 60\text{min}$

6.6.2.2 大吨位染料常用预处理工艺

(1) 含盐废水预处理

染料盐析过程中产生的废水含盐量约为 15~20%，属高盐废水，本标准提出对该含盐废水可采用三效（两效）蒸发-两段焚烧工艺处理，蒸出液主要为低沸点有机物，易于生化处理，可作为低浓度废水进入生化系统，釜残为饱和盐，可焚烧处理。

(2) 重金属染料废水预处理

a. 含铬废水预处理

由于总铬和六价铬均属于第一类污染物，含铬废水预处理应立足于资源的重复利用，且废水中的铬含量必须在染料生产车间或车间处理设施排放口前达标。

含铬废液处理工艺包括循环法、电解法、碱沉淀、萃取法、吸附法和液膜法等，但比较成熟且应用较多的工艺主要是循环法、碱沉淀和电解法。

b. 含铜、锌废水预处理

含铜、锌染料废水污染治理技术主要有沉淀法和物化法。

化学沉淀法是通过向废水中添加 Na_2S ， CaS ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等与铜离子形成比较稳定的沉淀物去除废水中的铜、锌离子的方法。该方法能有效去除废水中的铜离子，方法简单，处理成本低。

(3) 分散染料废水预处理

分散染料废水为强酸性废水，含酸量为 5~10%，且 COD_{Cr} 浓度不高，为 7000~8000mg/L。酸性废水预处理应立足于降低酸度。分散染料废水预处理较成熟且应用较多的工艺是氧化钙中和沉淀法，

在pH满足排放标准的同时可去除部分COD_{cr}。

(4) 活性染料废水预处理

活性染料主要产品有：橙 X-GN、艳红 X-3B、艳橙 K-GN 和艳蓝 KN-R 等。活性染料废水中主要污染物有三聚氯氰、氨基苯磺酸、双磺酸、对位酯和 J 酸等含有机磺酸类化合物，分子中除了具有磺酸基团外，同时还具有其他官能团(如-OH，COOH 等)，对于该类物质宜采用络合萃取法和絮凝进行治理。

实际应用中，由于硫酸亚铁在与活性染料发生化学反应的同时也与其它污染物发生絮凝反应，因此，实际投加量较理论多，具体应通过现场试验确定。标准中规定的其他工艺参数根据文献统计和理论分确定。

由于活性染料废水大多偏酸性，而硫酸亚铁等絮凝剂最佳适用范围一般在中性附近，为降低絮凝剂的消耗量，絮凝反应前宜将活性染料废水PH值调整在8-9的范围内，投加絮凝剂反应沉淀后，上清液PH值可达7左右。

(5) 硫化、还原染料废水预处理

还原染料包括蒽醌类、吡啶蒽醌类、杂环酮类等，主要产品有还原橙 3RK、还原黄 G、还原棕 R、还原大红 R 等，废水中的污染物属于稠环或杂环类。硫化染料废水中含有硫代硫酸钠、硫化碱等。

上述污染物很难被氧化或生物降解。可以采用络合萃取、三效（两效）蒸发浓缩-焚烧工艺等技术处理该类废水。蒸出液主要为低沸点有机物，易于生化处理，可作为低浓度废水进入生化系统；釜残为饱和盐和稠环或杂环化合物，可焚烧处理。

(6) 含中间体废水预处理

染料中间体主要产品有：H 酸、T 酸、氨基 J 酸、吐氏酸、DSD 酸、1-萘酚、1，5-萘二酚等。废水中主要污染物是有机磺酸类化合物和酚类化合物，本标准提出采用络合萃取工艺对含上述物质废水进行处理。所得回收相用于制造不同低档染料，但当回收相套用到影响产品质量时需进行焚烧处理。

(7) 荧光增白剂废水预处理

许多荧光增白剂（如 VBL、AMS、CXT 等）工艺废水中含有较高浓度的苯胺、吗啉，它们既是有毒有害的污染物，又是价格昂贵的化工原料，通过液膜的选择性渗透作用可以将其回收利用，这样不但能提高处理后废水的可生化性，而且由于回收的苯胺、吗啉可套用于生产工艺，从而降低了生产成本。铁碳微电解也是目前治理许多荧光增白剂工艺废水的方法。

(8) 其它类染料废水预处理

其它类染料是指除上述染料以外的酸性染料、冰染染料、直接染料、阳离子染料、碱性染料、食用染料、缩聚染料、毛皮染料、皮革喷涂和中性染料等。这些染料品种多，产量小，产量之和约为染料总产量的 10%左右。

根据染料生产过程废水中污染物的物化属性，可采用络合萃取、化学絮凝、铁碳微电解、臭氧氧化、湿式氧化、浓缩-焚烧等其中一种或多种组合工艺对染料废水进行处理。

a.废水中含有磺酸基、酚羟基、羧基、氨基等极性基团的有机污染物，可采用络合萃取工艺处理，其主要设计参数同 6.6.5 (1)。

b.废水中含有大分子有机污染物如染料及异构体等，可采用絮凝工艺处理，其主要设计参数同 6.6.5 (2)。

c.废水中含有低浓度、组分复杂、难生物降解的有机污染物，可采用臭氧氧化或铁碳微电解工艺处理，其主要设计参数同 6.6.8 (1)。

d.废水中含有高浓度 (2~10%)、组分复杂、难生物降解的有机污染物，可采用湿式氧化工艺处理，其主要设计参数同 6.6.7 (2)。

(5) 废水中含有高浓度 (>8%)、组分复杂、难生物降解的有机污染物，可采用浓缩-焚烧工艺处理，其主要设计参数同 6.6.2。

6.6.10 综合废水处理

综合废水系指经预处理后的工艺废水与全厂公用工程废水混合后的废水。综合废水在企业废水处理站内进行处理，按照工艺流程包括一级、二级和三级处理部分。三级处理属于深度处理范畴。

(1) 一级处理

一级处理单元主要包括隔油沉砂(预沉)、调节、配水等环节。标准中的工艺条款主要是参照国家相关废水处理技术规范，并结合染料废水水质特点，在调研的基础上分析确定的。

① 隔油沉砂(预沉)池

由于染料废水预处理工序中投加的药剂在处理过程中进入废水，此外，在废水收集系统中某些渠道盖板密封不严，或有些支管连接不合理导致部分雨水进入废水收集系统，在废水中会含有相当数量的砂粒等杂质或油类物。预沉池主要去除较易沉降的悬浮物、砂粒和油状物，因此，设置沉砂池或预沉池可有效避免后续处理构筑物和机械设备的磨损，缓解管渠和处理构筑物产生沉积现象，避免重力排泥困难，减少化学药剂的投加量，从而有效防止对生物处理系统和污泥处理系统运行的干扰。

根据染料废水水量、水质特点，结合调研结果，沉砂池宜采用平流沉砂池。实际工程中，很多染料企业采用预沉池替代沉砂池，取得较好的效果。预沉池停留时间 150~200min，有效水深 2.0~4.0m，即可取得较好的处理效果。

由于废水中可能含有预处理工段未脱净的油相，可在预沉池池面设置油回收系统。

② 调节池

染料废水的排放量和水质随生产批次、生产周期的变化而变化，而处理设备需在均匀水量和水质的条件下运行，这样才能保障其处理效果和经济效果，因此在处理设施前需设置调节池。

调节池容积应按废水量和处理量的逐时变化曲线所围面积的最大部分计算得出，同时还需考虑均匀水质的时间。当缺乏相关资料时，可按最大日流量的调节时间计算。从国内染料企业废水处理

设施的调研结果看,大多数染料厂调节池的停留时间在 16~30h 的范围内。从运行效果看,当调节池停留时间达到 24h 时,可获得较好的效果,调节时间过短,易影响后续设施的稳定运行,调节时间过长(大于 30h),会导致投资和占地成本的提高。另外,工业园区由于染料企业数量较多,各企业生产时间存在差异,这可在一定程度上适当降低排水冲击负荷,可根据具体情况适当降低调节池的调节时间。

考虑到调节池常位于染料厂的最下游,可用来接纳事故排放的废水。根据染料厂的生产特点,当调节池兼作事故排放池时,其容积可按照 2~5 小时的废水排放量确定。

当初期雨水需处理时,调节池应考虑初期雨水的储存容量。GB50014 中对雨水量的确定已有较为详尽的规定,本规范可直接引用。根据初期雨水的特点,初期雨水的时间应根据雨水收集系统的设置状况、路面材料、污染物性质和降雨等情况确定,当缺乏相关依据时,根据同类工程经验,采用 10~15min 能够取得较好的污染控制效果。

③配水池

配水池是将废水储池中的废水与厂区的公用工程用水、生活废水和冷却循环水等其它低浓度废水混合的储池,同时可向配水池中投加碱或酸来调节废水的酸碱度,以保证废水的 pH 值满足进入生化系统的要求。

染料生产过程中除产生高浓度废水外,还会产生大量的公用工程用水、冷却循环水和生活废水等低浓度废水。这些废水的 COD_{cr} 很低,一般为几百到几千 ppm。低浓度废水可在配水池中与经预处理的高浓废水相混合,再投加一定量的碱或酸,以使其 pH 值达到 6~9 范围,以满足生化进水的要求。

配水池停留时间应为 100~150min,有效水深应为 2.0~4.0m。

(2) 二级处理

二级处理是以生化为主体的处理工艺,包括厌氧和好氧生物处理两部分,目前染料废水直接采用好氧生化的二级处理工艺较多。近年来,对于经一级处理后废水中污染物浓度较高的废水,采用厌氧+好氧组合工艺取得了较好的处理效果。

①厌氧

厌氧生物是指无氧条件下,利用厌氧微生物的代谢活动,将有机物分解并产生甲烷(CH_4)和二氧化碳(CO_2)的过程。几十年来,随着全球性能源问题的日益突出,人们对厌氧生物技术产生了新的认识,厌氧生物技术的理论和实践都有了很大的进步。厌氧生物处理技术可去除废水中大部分的 COD_{cr} ,尤其对高浓度有机废水具有较好的处理效果,可以降低后续好氧生物处理的有机负荷和运行成本。但是,厌氧生物处理后的废水很难达到排放标准,因此,厌氧生物处理通常作为预处理过程,其出水经过进一步好氧生物处理。

由于染料废水中有毒物质含量较高,对厌氧微生物新陈代谢活动影响较大,因此,为确保厌氧处理构筑物的运行效果,需推行清洁生产,采取必要的预处理措施,以降低废水中污染物的浓度,从而合理选用厌氧处理技术。同时,在工艺设计和参数选取中要充分考虑硫酸盐、重金属、中性盐、

等对厌氧菌的抑制作用。

目前，一些染料企业采用水解酸化工艺作为好氧生物处理的预处理工艺，采用水解酸化工艺可一定程度降低污泥产量，且改善废水的可生化性。由于染料废水中含有硫酸根离子，对甲烷菌的抑制作用较大。本标准规定了厌氧生物处理工艺应采用二级厌氧或与其它废水混合处理。

考虑到目前厌氧生物技术在染料废水处理中应用的尚不普遍，为了确保系统的处理效果，本标准参照其它行业厌氧反应器的设计参数。

②好氧

根据对染料企业的调查和染料废水的水质特点，目前应用效果较好、工艺较成熟的好氧生物处理工艺主要包括活性污泥法和生物接触氧化。在寒冷地区，应充分考虑废水处理过程中气温对废水水温的影响，当废水水温低于 10℃ 时，应按《寒冷地区废水活性污泥法处理设计规程》（CECS111：2000）有关规定修正设计数据，必要时可采用保温和增温措施，以确保反应池内混合液的温度。根据调研情况，为保证冬季水温维持在较高的范围，以提高废水中污染物的去除率，北方地区部分企业应采取相应的措施将曝气池遮蔽，与外界环境隔离，以取得较好的保温效果。

采用活性污泥工艺时，好氧生物反应池容积负荷（ U_v ）是控制参数，它与污泥负荷（ U_s ）和污泥浓度 X_a 相关，其中 X_a 与二沉池设计参数、活性污泥沉降性能密切相关，应根据生物反应池运行规律确定，不可将本规范规定的 U_s 和 X_a 取极值相乘，以确定最大的容积负荷（ U_v ）。染料废水生化处理系统污泥负荷一般为 0.3~1.0kgCOD_{cr}/m³·d。表 24 为部分调研企业生化反应池主要设计参数。

表 23 部分染料企业生化处理工艺主要设计参数

项目	单位	参数值
污泥浓度	g/L	3.0~7.0
COD _{cr} 污泥负荷	kgCOD _{cr} /kgMLSS·d	0.12~0.45
污泥龄	d	10~25
污泥产率	kgMLVSS/kgCOD _{cr}	0.10~0.30
水力停留时间	h	14~45
污泥回流比	%	60~100

在处理工程运行中，当去除率较低时，可适当增大有机负荷；当进水废水中无机盐、有毒有害物质含量较高、生化性较差、污有机负荷变化较大时，有机负荷应适当减小。

国内部分染料企业好氧生化系统采用生物接触氧化工艺处理染料废水。生物接触氧化工艺属生物膜法范畴，常用于中小规模的废水生物处理，具有抗冲击负荷能力强、便于管理和处理效果稳定等优点。综合废水进入生物膜处理构筑物前，应进行预处理，以减少进水悬浮物浓度，防止填料堵塞和保证处理构筑物的正常运行。根据综合废水水质特点和出水要求，为获得较好的出水水质，可采用一级生物接触氧化，也可采用两级或两级以上串联的生物接触氧化工艺。调研发现，当生物接触氧化池水力停留时间较短、污泥负荷较大时，系统抗冲击能力不足，且实际出水 COD_{cr} 较差。本标准设计参数值考虑了好氧生化处理的处理能力，对调研统计参数进行了适当调整，详见下表。

表 24 好氧生化处理单元主要设计参数

好氧单元类型	污泥浓度g/L	污 泥 负 荷	容 积 负 荷	水力停留时间h
--------	---------	---------	---------	---------

		kgCOD _{cr} /kgMLSS	kgCOD _{cr} /m ³ ·d	
接触氧化	—	—	0.8~1.8	15~30

《室外排水设计规范》(GB50014)中含碳物质的控制参数采用 BOD₅ 指标，考虑到 BOD₅ 监测较复杂，目前大多数企业均采用 COD_{cr} 指标进行控制，且染料综合废水 B/C 相对固定，为了方便应用，本标准中的含碳物质均以 COD_{cr} 指标进行核算。

由于染料废水中有机物及无机盐含量较高，pH 变化大，曝气设施易产生腐蚀和结垢现象，选择曝气设施时应充分考虑这方面的不利影响，宜采用维修方便、更换简单的设计方案。

③沉淀池

沉淀池是废水治理工程的主要环节，可分为初次沉淀池和二次沉淀池，其中的初次沉淀池可根据进水水质和处理要求设置在生化处理系统的前或后。沉淀池可采用目前使用的各种沉淀池池型，但池型选择池应根据处理规模、工艺特点和地质条件等因素综合确定。

对于沉淀池，考虑到使用方便和便于比较，并参照目前国内的实践经验和国外的相关资料，沉淀池的设计统一以表面水力负荷为主要设计参数，同时应校核固体负荷、沉淀时间、有效水深等指标，使之相互协调。

国内部分染料企业采用的沉淀池和部分标准规定的沉淀池主要设计参数分别见下表。

表 25 沉淀池主要设计参数

沉淀池类型		沉淀时间 (h)	表面负荷 (m ³ /m ² ·h)	污泥含水率 (%)	固体负荷 K (g/m ² ·d)
初沉池		1.5~3.0	1.0~2.0	95~97	—
二次沉淀池	生物膜后	2.5~4.0	0.8~1.5	96~98	≤150
	活性污法后	3.0~5.5	0.5~1.0	99.2~99.6	≤150

表 26 部分标准中沉淀池主要设计参数

标准名称	沉淀池类型		沉淀时间(h)	表面负荷 (m ³ /m ² ·h)	污泥含固率 (%)	固体负荷 (kg/m ² ·d)
GB50014	初沉池		0.5~2.0	1.5~4.5	95~97	—
	二沉池	生物膜法后	1.5~4.0	1.0~2.0	96~98	≤150
		活性污泥法后	1.5~4.0	0.6~1.5	99.2~99.6	≤150
GB50336	二沉池		0.8~1.2			
GB50013	平流沉淀池		1.5~3.0			

对比上表可以看出，由于染料废水中和后悬浮物浓度较厚高，污泥含水率高，因此，为确保获得较好的泥水分离效果，沉淀池的停留时间应较城市污水的长，表面负荷低。根据函调返回资料分析结果，本标准对设计参数进行了适当的修正，确定了相关参数的取值范围，具体指标如下：

表 27 沉淀池主要设计参数

沉淀池类型	沉淀时间 (h)	表面负荷 (m ³ /m ² ·h)	污泥含水率 (%)	固体负荷 (kg/m ² ·d)
初沉池	1.5~3.0	1.0~2.0	97~98.5	—

二次沉淀池	生物膜后	2.0~4.5	0.8~1.5	96~98	≤150
	活性污法后	3.0~5.0	0.5~1.0	99.0~99.4	≤150

(3) 三级处理

由于不同的染料废水经生化处理后，水质成份有许多相似之处，本标准结合染料废水的水质特点，参照 GB/T 50335 和 GB 50014 等标准规定了深度处理的主要技术要求，工程中应结合实际情况通过试验优化设计参数。

① 混凝、沉淀（或澄清、气浮）工艺

二级处理出水，进入混凝、沉淀和过滤等废水深度处理工艺，这些工艺是国内外许多工程应用较常用的。

《室外排水设计规范》GB50014、《废水再生利用工程设计规范》GB/T50335 和《室外给水设计规范》GB50013 均对混凝、沉淀（气浮）工艺作了较为详尽的规定，设计取值范围见下表。

表 28 混凝、澄清单元在国内各规范中的取值范围

标准名称		GB50014	GB/T50335	GB50013	本标准
混合段G值		300S	-	-	300S
混合时间		30~120S	-	-	30~120S
絮凝段G值		-	-	-	3~60S
絮凝时间	隔板絮凝	5~20min	10~15min	20~30min	5~20min
	机械絮凝			15~20min	
	折板絮凝			12~20min	
	网格絮凝			12~20min	
澄清水力负荷	机械搅拌	0.4~0.6mm/s	0.4~0.6mm/s	2.9~3.6m ³ /m ² .s	0.4~0.6mm/s
	水力循环			2.5~3.2m ³ /m ² .s	
澄清池停留时间		-	-	1.2~1.5h	1.0~1.5h

废水经生化处理后，其水质特点与原水水质差异较大，因此实际设计参数与理论值不可能完全一致。由于染料废水的絮凝时间较天然水絮凝时间短，形成的絮体较轻，不易沉淀，所以本标准中的相关设计参数在染料废水深度处理工程实际运行数据的基础上，略有调整。

② 过滤工艺

滤池是保整废水处理效果的重要构筑物，为减少反洗频率，充分发挥滤池效果，进水中悬浮物的浓度不宜过高。《室外排水设计规范》（GB50014）规定，进入过滤系统废水的浊度宜小于 10NTU。对于染料废水，未获得较好的出水水质，滤池进水悬浮物宜小于 50mg/L。

《室外给水设计规范》（GB50013）推荐了多种型式的过滤池，如普通快滤池、V 型滤池、虹吸滤池和重力式无阀滤池。另外，国内外目前应用的机械过滤池种类繁多，如各种快速机械过滤器、盘式（或网式）全自动过滤器和滤布过滤器等，这些过滤器均可用于染料废水深度处理的过滤单元中。

由于经二级生化处理后的染料废水水质与《废水再生利用工程设计规范》（GB/T 50335）水源水质的主要指标有相近之处，其滤池的池形和技术要求与《废水再生利用工程设计规范》（GB/T 50335）中的要求差异不大，可参照该规范的滤池设计参数进行选用。但考虑到染料废水无机盐含量较高，

实际工程中部分设计参数还需通过试验或类比同类工程选取。

③微孔过滤

微孔过滤是一种较常规过滤更有效的过滤技术。微滤膜具有比较整齐、均匀的多孔结构。微滤的基本原理属于筛网状过滤，在静压差作用下，小于微滤膜孔径的物质通过微滤膜，而大于微滤膜孔径的物质则被截留到微滤膜上，使大小不同的组分得以分离。微孔过滤工艺近年来在国内外许多废水再生利用工程中得到了实际应用，其出水效果比砂滤好。由于微滤技术属于集成技术，因此，宜采用经过验证的微滤系统，设备生产商需有不少于3年的制作及系统运行经验。

微滤系统对进水中的悬浊物质虽有较好的适应性，但为了保证微滤系统高效运行，延长微滤膜使用寿命，要求系统进水为二级处理的出水，且满足《污水综合排放标准》(GB8978)二级标准的要求。应配套设置微滤系统的膜完整性自动测试装置，以预知故障的发生，及时准确监测运行结果，从而能够保证处理出水的水质。实际中可通过设定的过膜压力来启动反冲系统，当过膜压力升高到一定程度时，需要对微滤膜进行化学清洗。

④ 其他三级处理工艺

随着废水排放标准的提高和废水再生利用程度的扩大，废水深度处理技术，特别是膜技术的迅速发展展示了废水再生利用的广阔前景，可通过其它单元处理技术（如活性炭、膜技术和高级氧化技术等）进一步提高废水的处理效率，处理后的废水作为补给水源也将会变为现实，废水深度处理的基本工艺也会随着改变。

a)活性炭吸附法

活性炭吸附法对去除废水中溶解性有机物非常有效，但再生比较困难，处理成本较高，因此应用具有一定的局限性，一般可用于浓度较低的染料废水处理或深度处理。影响活性炭吸附效果的主要因素如下：

吸附时间。不同染料吸附的平衡时间也同，并在吸附动力学上表现出一定的差异性。活性炭能使一些染料迅速脱色，并迅速达到吸附平衡，另外一些则需要较长时间达到吸附平衡，平衡时间介于3h~17h之间。此外，各种染料的吸附等温线一般均符合Frendlich方程。。

PH值。几乎所有研究活性炭对染料吸附影响因素的文献都对pH值对活性炭吸附染料的影响作了实验分析。pH对活性炭吸附染料的影响不能一概而论，其结果与染料废水本身的组成与性质有关。例如，酸性染料的脱色率会随pH增加而降低，碱性染料的脱色率则会随pH增加而增加，而pH呈中性的染料的脱色率跟pH值的变化没有太大的关系。但总体说来，pH值对活性炭吸附染料无任何影响或影响不大。

除了染料种类和pH值以外，还有其它一些会影响对活性炭吸附染料的因素，比如活性炭的孔径分布、形态、加入量、吸附时间、温度等。

b)膜技术

膜过滤技术是通过膜表面的微孔结构对物质进行选择性的分离。当液体混合物在一定压力下流经膜表面时，小分子溶质透过膜，而大分子物质则被截留，使原液中高分子浓度逐渐提高，从而实现

大、小分子的分离、浓缩、净化的目的。

经过常规处理工艺预处理后的水先进入原水池，然后通过超滤共水泵送入自清洗过滤器，将可能造成膜损坏的、较大的机械性杂质过滤掉；然后进入超滤装置，大部分的细菌、藻类、胶体物质、大分子有机物和微小（大于 0.025 微米）的颗粒物质可以在此去除，超滤产生水进入中间水池。反渗透供水泵将中间水池的水先提升入过滤器，截留大于 5 μ 的颗粒以进一步保护反渗透膜原件；然后经高压泵进入反渗透装置，合格的产水进入清水池，然后通过清水泵供水。

膜通量的选择是对投资成本及运行费用影响最大的因素，同时也是影响膜长期稳定性和操作简便性的重要参数，因此膜通量的选择必须合理可靠，以平衡这些因素，这个过程应建立在对各方面因素综合考虑基础上的，并最好进行中试或者参考同类项目的运行经验，决定最佳的通量范围。

6.6.11 废水回用

废水回用是个系统工程，它将排水和给水联系起来，实现水资源的良性循环，有利于促进染料企业的可持续发展。

标准规定废水回用应以本厂回用为主，厂外回用为辅。其理由在于：有利于水量平衡；再生水用户容易接受；管理方便，出现问题，信息反馈和调整迅速；特征污染物影响较小，供水水质容易满足；输送管道工程量少，降低供水成本。

废水循环利用是指各工序排放废水经预处理后直接回用于本工序或与本工序生产相关的工序中。位于水资源紧缺地区的染料企业和工业园区，在确保水质安全可靠的前提下，可将综合废水处理站处理后的废水回用于生产。

值得注意的是，当处理后的废水回用于生产时，废水污染物浓度应考虑回用水中污染物的累积效应，累积浓度可按下式计算：

$$C = C_0(1-\eta)^n / (1-\alpha) \quad (2)$$

式中：C—废水回用后染料废水的污染物排放浓度（mg/L）；

C_0 —废水回用前染料废水的污染物浓度（mg/L）；

α —废水回用率，回用废水量与处理废水总量的比值；

η —废水经处理后污染物的去除率。

因此，废水循环利用不能无限制的进行。含金属离子废水循环利用无法解决无机盐的污染积累问题，因此应根据生产及产品特点妥善解决好物料平衡和循环利用对产品质量的影响问题，合理确定循环利用工艺和循环利用率。

6.6.12 污泥的处理与处置

(1) 污泥量的确定

染料废水处理污泥主要包括预处理污泥和综合废水处理站污泥两部分，从染料企业产物环节分析，预处理污泥主要成份是染料生产过程中的染料及中间体，综合废水的物化污泥主要是废水中的悬浮物与絮凝药剂反应生成的絮体，因此这些污泥可通过物料平衡和化学反应平衡计算确定，GB50014 详尽规定了剩余污泥量的确定原则和计算方法，由于生物反应机理相同，具体设计可直接

引用其计算公式（见下式 3），但设计参数应参考同类工程确定。

$$\Delta X = V \cdot X_a / \theta_c \quad (3)$$

式中：V——生物反应池的容积（m³）；

X_a ——生物反应池内混合液悬浮固体平均浓度(g/L)；

θ_c ——设计污泥泥龄（d）；

ΔX ——剩余污泥量（kgSS/d）。

根据调研和监测结果，染料废水治理工程污泥产生量及含水率见下表。

表 29 部分染料企业污泥产生量及含水率

污泥种类	污泥来源	产生量 (kg/t废水)	含水率 (%)	备注
絮凝污泥	染料废水絮凝	20~30	碱沉淀工艺	
剩余污泥	综合废水生化处理	20~40	98.5~99.5	好氧生化处理污泥
废水处理站综合污泥	废水处理站	155~315	98~99	
浓缩后污泥	浓缩池	150~290	96~98	

（2）絮凝污泥的处理与处置

染料废水的絮凝预处理工段可产生含有有机物的污泥，本标准规定染料废水预处理产生的污泥，按危险废物处置。

经处理后产生的污泥按照危险废物相关管理办法经干化后运送到危废处置中心，如部分染料企业的染料废水从生产车间单独收集、单独处理，含有有机物的污泥需委托具有资质的外单位进行综合利用。

（3）综合废水处理站污泥

①污泥处理

染料废水治理工程污泥产生环节多，污泥性质差异较大，为方便污泥的调理脱水处理，减少药剂投加量，应将各股污泥进行均质调节，均质时间可采用 10~16h。目前污泥消化在染料行业废水处理中较少应用（调研中没有采用污泥消化处理工艺的企业），主要是由于染料污泥的性质增大了污泥消化的难度。另外，由于好氧生化产生的剩余污泥稳定，污泥消化减容效果不大。

据调研，以往的染料企业多采用厢式、板框压滤机对污泥进行脱水，但由于这种脱水方式工作不连续、操作劳动量大、工作环境差，近年来一些大规模的染料废水治理工程多采用离心脱水方式，也有采用带式压滤机的企业，均取得了较好的效果。考虑到染料废水治理工程中污泥的泥砂含量大，易损坏带式脱水机的滤布，同时，污泥中有机物含量较高，不利于带式脱水机产率，增大了滤布冲洗水的消耗量，本标准对带式脱水机的选用不做具体规定。

由于染料废水废水治理过程中产生的污泥脱水性较差，为确保脱水过程稳定运行，应投加药剂处理。无机凝聚剂不宜单独用于脱水前的污泥处理，原因是形成的絮体细小，重力脱水难于形成泥饼，压榨脱水时污泥颗粒漏网严重，固体回收率很低。有机高分子絮凝剂（如阳离子聚丙烯酰胺）

形成的絮体粗大，适用于污泥机械脱水。阳离子型聚丙烯酰胺适用于带负电荷、胶体粒径小于 0.1μ 的废水处理污泥，其絮凝原理是电荷中和与吸附架桥双重作用的结果。阳离子型聚丙烯酰胺还能与带负电的溶解物进行反应，生成不溶性盐，因此它还有除浊脱色作用。经它处理后的污泥滤液均为无色透明，泥水分离效果良好。聚丙烯酰胺与铝盐、铁盐联合使用，可减少其用于中和电荷的量，从而降低药剂费用，但联合使用却增加了管道、泵、阀门、储药罐等设备，使一次性投资增加并使管理复杂化。

若污泥脱水性差，还可投加其它调理剂，如石灰等。污泥加药后，应立即进行混合反应，并进入脱水机，这不仅有利于污泥的凝聚，而且会减小构筑物的容积。

其他污泥处理环节的处理原理与城市废水污泥相同，因此，本标准规定污泥处理工艺应参照 GB50014 中的相关要求，并根据染料废水污泥特性对污泥处理的相关工艺参数进行适当的调整。

②污泥处置

我国幅员辽阔，地区经济条件、环境条件差异很大，因此采用的污泥处理与处置技术也存在很大的差异。目前，染料废水处理污泥的最终处置主要包括综合利用、焚烧和填埋等途径。

污泥填埋是目前污泥处置最普遍的方式，企业应严格执行的相关贮存和填埋标准。由于染料污泥中含有重金属、无机盐、染料中间体等有害物质，污泥焚烧是最有效的处置方案，但由于工程投资和运行成本高，该技术在我国的应用受到了一定的制约，目前染料企业应用的较少，宜结合污泥综合利用的思路，积极开展污泥焚烧的处置工作。

6.6.13 废渣、废液处理与处置

(1) 含盐废渣处理

农药生产排出的废盐渣多以钠盐为主，如氯化钠、碳酸钠、硫酸钠等，含有机毒物，宜采用二段式焚烧工艺，不宜采用直接焚烧法。

(2) 高浓度废液的处理

高浓度废液包括蒸发浓缩釜残液、有机溶剂、废料液、异构体较多的回收相等。废液 COD_{Cr} 值高，通常大于 150000mg/L 。此外，高浓度废液具有很好的可燃性，如没有可利用的资源，宜采用焚烧法处理。

有机废液焚烧温度 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，需要根据有机物构成元素选择。例如含氯有机废液焚烧应选择高限温度，含氮、含硫有机物可选择低限温度，需进行二噁英产生的可能性分析及避免生成和治理措施分析。

(3) 污泥处理

废水预处理过程如絮凝沉降、中和沉淀等产生的污泥属有毒化合物，需采用焚烧法处理。

综合废水处理站的污泥必须按照《危险废物鉴别标准》(GB5085)和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T298)等相关标准的要求，对照《国家危险废物名录》进行危废鉴别，经鉴别为危险废物的按危险废物处置，经鉴别为一般固体废物的按一般固体废物处置。

(4) 鼓励企业自建焚烧装置

鼓励染料生产企业自建焚烧装置，避免运输过程造成二次污染。

6.7 二次污染防治设计要求

6.7.1 二次污染产生节点

二次污染产生的节点包括：废水治理过程、资源回收过程、副产物出售与使用过程等。

6.7.2 二次污染防治设计要求

- (1) 强化废水处理装置与运行过程的设备管理，防止跑冒滴漏；
- (2) 厌氧处理过程产生的沼气，应处理或利用，禁止直接放空；
- (3) 废水处理过程产生的恶臭气体，经收集后需采用吸收、氧化、生化等方法处理；
- (4) 对于副产物出售与使用过程形成的污染物转移，应采用合理措施确保相关副产物符合产品及技术标准。

6.7.3 预处理车间防爆等级、设备选型与防腐

预处理工艺中络合萃取车间由络合萃取剂性质决定，该车间防爆等级设计要求为乙级防爆。

染料生产废水盐含量高、酸碱变化大、腐蚀性较强。在工程设计和日常运行管理工作中，应加强防腐措施，如主体设备、水泵、管配件等宜采用耐腐蚀材质。防腐技术应符合国家现行标准的规定。

6.8 主要辅助工程

工程配套设施是染料化工废水治理工程的重要组成部分，是实现工艺目标的辅助手段。根据工艺要求，标准规定了配套的电气自动化控制系统、供排水和消防系统、采暖通风与空调、建筑结构和监测等方面的技术要求，规定了应该符合的相关标准和规范。

6.9 劳动安全与职业卫生

染料化工废水治理工程在实施过程中会产生各种二次污染及安全隐患，标准要求严格贯彻执行国家现行环境保护、劳动安全、职业卫生等方面相关标准。

6.10 工程施工及验收

工程施工及验收是废水治理工程建设的重要环节。本标准规定了工程设计、施工单位的资质条件，施工程序和管理，建筑、安装工程应遵守的施工技术文件，使用设备、材料、器件与国家相关标准和产品质量验证文件等的符合要求。

标准强调废水治理设施应与生产工程同时验收，现有废水治理设施升级改造应单独进行验收，要求工程竣工验收和环境保护验收分阶段进行。

6.11 运行维护和管理

运行达标是治理工程的目的，维护和管理是保证系统长期正常运转的关键。

本标准在工程运营单位的资质、技术力量配置、上岗人员的技能培训、营运及关停的报批、运行目标、运行维护应达到的技术管理指标等方面进行了明确的规定，要求运行部门或单位应制定一

系列操作规程和巡检制度，建立系统运行记录制度，明确应记录的主要内容，规定了记录格式、填写和管理要求。运行人员应按照制度履行好自己的职责，确保系统经济稳定运行。标准同时规定了建立突发性事故应急预案和突发事件的解决和上报要求。此外，为确保系统稳定可靠地运行，标准规定必须加强工程的管理和维护，废水治理工程的维护保养应与全厂的维护保养计划统筹安排。

7 标准实施的环境效益与经济技术分析

(1) 环境效益

本标准的实施可促进染料行业环保技术水平的提高，通过从源头到末端的技术管理，减少有毒有害特征污染物向环境中释放 95%以上，色度去除 90%以上，确保染料废水达标排放。

(2) 经济效益

从源头治理可以回收有用资源，如各种酚类、苯胺类、染料产品及中间体等，该过程在产生环境效益的同时体现了经济效益。此外，由于预处理过程去除了大量的有机物，降低了废水处理成本。

(3) 社会效益

本标准的实施将在限制淘汰高污染及落后的生产工艺、促进低污染及先进的生产工艺及促使企业采用先进的污染治理措施方面发挥重要作用，从而使我国染料工业走上高效、低毒、低污染的发展轨道，这对于保护生态环境和人民的身体健康都具有十分重要的意义。

8 标准实施建议

8.1 与现行法律法规及其它相关标准的关系

本技术规范属于环境污染治理工程技术规范中行业通用实用技术规范，是国家环境标准体系之环境工程技术规范的一个组成部分，应与《环境污染治理方法类工程技术规范》配套使用，将为染料行业环境保护设施的建设、运行以及监督管理提供技术依据。

8.2 实施本标准的管理措施及建议

建议各级环境保护部门及相关监督管理部门在环境影响评价、建设项目环境保护管理、排污许可证管理和日常环境监督管理等各项工作中积极采用本标准，以加强对环境保护设施的监管。

鉴于本标准为首次制定，因此在实施过程中可采用先试行，然后根据反馈的问题和技术进步情况，进一步完善，力争最终形成适用的、先进的行业污染治理的规范性技术管理文件，更好的满足我国环境保护管理的需要。此外，随着我国经济的快速发展，环保技术研究的不断深入和实践经验的不积累，根据环境管理的实际需要，标准的内容应不断进行完善、拓展、深入和更新，以更好适应环境标准修订工作的要求。

附件：关于分析方法的说明

高盐废水 COD_{cr} 分析有干扰，可采用总有机碳（TOC）法，折算成 COD_{cr}。

暂无分析方法的特征污染物，可以 COD_{cr} 计。

其它常规污染物采用系列国标方法。见下表：

表 30 分析方法

序号	项目	方法标准名称	方法来源
1	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
2	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914-1989
		高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T 70-2001
		高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法	HJ/T 132-2003
3	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
4	色度	水质 色度的测定	GB/T 11903-1989
5	氨氮	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987
6	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893-1989
7	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB/T 11894-1989
8	挥发酚	水质 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法	GB/T 7490-1987
9	苯胺	水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB 11889-1989
10	硝基苯	工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法	GB/T 4919