

印染废水处理综述

刘元臣¹, 闫侃², 薛珊²

(1. 香港理工大学纺织与制衣学院, 中国香港 610054; 2. 山东丝绸纺织职业学院纺织系, 山东淄博 255300)

摘 要 概述了染料废水处理的研究现状及最新研究进展。对物理法(吸附法、膜分离法), 化学法(电化学、光化学与光催化氧化法、Fenton 及类 Fenton 氧化法、臭氧氧化法), 生物法(厌氧法、好氧法、厌氧-好氧联合法)中各类新型材料、新型工艺进行了归纳。

关键词 印染废水; 废水处理; 物理法; 化学法; 生物法

中图分类号: X 79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9350(2014)07-0008-05

A review on dyeing wastewater treatment

LIU Yuan-chen¹, YAN Kan², XUE Shan²

(1. Hongkong Polytechnic University, Institute of Textiles and Clothing, Hongkong 610054, China; 2. Department of Textile, Shandong Silk Textile Vocational College, Zibo 255300, China)

Abstract The current research status and latest research progress of dyes wastewater treatment are described. All kinds of new materials and new technologies in physical method(adsorption, and membrane separation), chemical method(electrochemical process, photochemical and photocatalytic oxidation, Fenton and Fenton-like oxidation and ozone oxidation), biological method(anaerobic method, aerobic method, anaerobic-aerobic combination process) were summarized.

Key words printing and dyeing wastewater; wastewater treatment; physical method; chemical method; biological method

我国染料年产量居世界第一, 主要原因在于国内外印刷、涂料、塑料、纤维等相关行业快速发展, 需求不断扩大。以染料为例, “十一五”期间, 我国染料年产量保持在 18~22 万 t, 占世界总产量的 40% 左右。但由于高性能染料所占比例偏低, 造成产品价格竞争激烈、利润率低, 企业多以贴牌出口, 发展水平不高。同时, 染料行业也属高能耗、高污染产业。据测算^[1], 我国每生产 1 t 染料, 大约排放废水 744 m³。在生产和使用过程中, 约有 10%~20% 的染料释放到水体中^[2]。按 2010 年我国染料生产总量计算, 将有 7.56~15.12 万 t 染料随废水直接进入水体环境。染料生产的基本原料为苯系、萘系、蒽醌、苯胺及联苯胺类化合物, 且在生产过程中多与金属、盐类等物质整合, 造成染料废水含盐、含氯化物或溴化物、微酸或微碱、含金属离子、含硫, 化学需氧量 (Chemical

oxygen demand, COD) 高、色度高^[3-4]。大量染料废水进入水体环境, 已成为威胁水环境安全的重要因素之一。按照相关规划, 到“十二五”末期, 我国染料行业每年污水和化学需氧量排放将在“十一五”末期的基础上再下降 10%, 大约分别占行业总产生量的 15% 和 18%。今后 5 年, 产业升级、节能降耗、污染减排、清洁生产、综合治理等将成为相关行业发展的重大问题。

本文从物理、化学、生物等角度出发, 对新材料及新工艺进行了总结, 概述了国内外在染料废水处理领域的研究进展。

1 物理处理

通常情况下, 废水的 BOD 与 COD 比值越大, 可生化性越好。但由于染整废水的可生化性比值一般都

投稿日期: 2014-01-02

作者简介: 刘元臣 (1989-), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事环保助剂的研制及其在纺织品染色中的应用性能研究。

< 0.3 , 生化性差, 故物理法常常被作为染料废水的预处理方法, 便于从废水中回收染料分子, 降低盐及金属离子含量, 提高其可生化性。用于染料废水处理领域的物理法包括吸附法、膜分离技术等。

1.1 吸附法

吸附是一种固体表面现象, 利用多孔性固体吸附剂处理气态污染物, 使其中的一种或几种组分在分子引力或化学键力作用下被吸附到固体表面, 从而达到分离目的。在废水处理中常用的固体吸附剂有活性炭、离子交换树脂等, 其中, 应用最为广泛的是活性炭。近年来, 各种吸附剂不断被引入到染料废水处理中。

1.1.1 活性炭吸附

活性炭的吸附作用主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是由于活性炭内部分子在各个方向上都承受着同等大小的力, 而在表面的分子则受到不平衡的力, 从而使被吸附物质吸附到表面上; 化学吸附是指活性炭与被吸附物质发生化学反应而产生的吸附。通常情况下, 活性炭吸附是物理吸附与化学吸附的综合作用。国内外对活性炭吸附处理染料废水的研究较多。

许文翠^[5]等对活性炭吸附废水中重金属离子的过程进行了机理分析, 运用导数的实际意义, 建立了描述废水质量浓度相对变化率与活性炭相对变化率的微分方程模型, 解决了活性炭吸附法处理废水过程中, 活性炭用量、活性炭达到吸附平衡时所需的时间及废水中金属离子去除率等问题。

Mahmoodi 等^[6]对活性炭吸附染料废水中的阴离子染料进行了研究。直接蓝 78(DB78)、直接红 31(DR31) 被用作阴离子染料模型。活性炭表面特性采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 进行研究。考察了活性炭用量、染料初始浓度以及盐浓度对染料吸附速率的影响。结果表明: 活性炭对于染料的吸附速率符合假二级动力学模型。在 2 种染料各自单独存在的一元体系和 2 种染料同时存在的二元体系中, 吸附都遵循 Langmuir 吸附模型。

1.1.2 天然矿物吸附

常用作吸附剂的天然矿物主要有膨润土、蒙脱石、海泡石、海绵铁、凹凸棒石等。由于各类矿石具有较高的吸附性能以及价格低廉而被广泛地应用于印染废水的治理。

Vimonses 等^[7]研究比较了粘土矿物, 包括膨润土、高岭土、沸石对刚果红水溶液中染料的吸附效

果。研究了吸附剂用量、刚果红浓度、pH 和温度对吸附过程的影响。通过假一级和假二级动力学方程, Freundlich 和 Langmuir 模型等对粘土材料的吸附动力学平衡等温线进行了研究。结果表明: 高岭土最符合 Langmuir 模型, 而膨润土和沸石可以用 Freundlich 模型较好地解释。3 个吸附剂吸附均遵循假二级动力学方程。通过颗粒内扩散的研究表明: 吸附速率不完全由扩散步骤控制。进一步的热力学调查表明: 吸附是一个放热过程, 自发反应。钠基膨润土具有最佳的吸附能力, 其次是高岭土。

1.1.3 固体废弃物改性

通过对固体废弃物的回收利用, 既可实现固废资源化, 又能达到保护环境的目的, 目前研究较多。

Visa 等^[8]研究了改性粉煤灰对甲基蓝、甲基橙以及重金属的吸附过程。研究了在复杂、多阳离子染料中, 甲基蓝、甲基橙等染料吸附在粉煤灰表面后对于吸附镉、铜和镍等重金属离子速率的影响; 讨论了在多组分体系中的吸附效率和动力学过程。进一步的动力学研究表明: 粉煤灰对甲基蓝的吸附符合假一级动力学方程; 符合 Freundlich 等温曲线。热力学分析结果表明: 粉煤灰对于甲基蓝的吸附是吸热过程。

1.2 膜分离技术

膜分离技术处理染料废水, 主要是利用膜的选择性分离功能, 对染料废水进行预处理, 实现染料废水中染料分子与水分子的分离, 达到染料分子和盐的回收, 以及提高废水的可生化性。该过程仅是物理过程, 并未破坏染料的分子结构。

1.2.1 超滤和纳滤

由于印料废水水质复杂, 含盐量高, 处理印染废水的过程由膜污染导致的膜通量的快速衰减制约了膜分离技术的应用。故研究者多采用纳滤-超滤结合的方法处理印染废水。

丛伟等^[9]采用超滤/纳滤双膜集成工艺对印染废水二级生物法的处理出水进行深度处理, 比较了 3 种不同材料和截留分子质量的超滤膜作为纳滤预处理手段的效果。选用 2 种工业化应用的纳滤膜, 研究压力、运行时间对分离效果的影响, 并分析处理前后不同材料膜结构的变化情况, 结果表明: 超滤膜作为纳滤预处理的有效手段, 能去除 90% 的浊度和部分 COD; 纳滤处理可以有效去除废水中的各种盐类, 促使染料类物质回收。

1.2.2 反渗透技术

反渗透是一种借助选择透过 (半透过) 性膜的功

能,以压力为推动力的膜分离技术,当系统中所加的压力 > 进水溶液渗透压时,水分子不断地透过膜,经过产水通道流入中心管,在一端流出水中的杂质如离子、有机物、细菌、病毒等,被截留在膜的进水侧,然后在浓水出水端流出,从而达到分离净化目的。

反渗透膜的性能下降主要原因是膜表面受到了污染,如表面结垢、膜面堵塞;或是膜本身的物质化学变化。如何消除膜污染是目前的研究热点。

范莉莉等^[10]采用一体式反渗透装置对富阳染色厂提供的染料废水进行研究,处理效果以 *COD* 去除率、电导率、色度作为评价指标。结果表明:运用反渗透膜处理染料废水,在 1.5 MPa 的操作压力下,出水电导率为 23 $\mu\text{S}/\text{cm}$, *COD* 去除率达 99.5%,色度由原水的 4 500 倍降至 7 倍。

2 化学处理

化学处理主要包括传统电化学法和高级氧化法。

2.1 电化学法

电化学法主要缺点为能耗大,成本高。目前的研究主要是研制新型电极材料,提高电极析氢析氧过电位等。

Xu 等^[11]开发出 TiO_2/Ti 转盘光电催化 (PEC) 反应器处理罗明 B 染料废水。高效薄膜 PEC 反应器,圆盘上部为镀膜光阳极,废水在电极表面形成一层薄膜暴露于空气中,使用紫外线对废水进行辐射诱导,其余部分浸没于水中。盘电极以恒定的速度转动,持续更新了光阳极表面的液膜,提高了上部及水体中污染物的传质效率和降解。20~150 mg/L 罗明 B 在 1 h 内,色度脱除 27%~84%,*TOC* 去除率为 7%~48%。转盘型光电催化反应器为染料废水处理提供了新的选择。

Zhou 等^[12]采用混合金属氧化物和硼掺杂电极对偶氮染料甲基橙进行了降解试验,考察了电流密度、电解液类型、pH 及初始污染物浓度等对染料废水色度、*COD* 及 *TOC* 去除效果的影响。结果表明:污染物在 2 种电极上的降解存在差异。硼掺杂电极较混合金属氧化物电极对染料废水有着更广的工艺适用性。从经济角度考虑,硼掺杂电极对染料矿化是更好的选择。

2.2 高级氧化法

高级氧化技术是在处理过程中产生具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),使许多结构稳定甚至很难被微生物分解的有机分子转化为无毒无害的可生物降解的低分子物质,反应最终产物大部分为二氧化

碳、水和无机离子等,并且无剩余污泥和浓缩物产生,主要包括光催化氧化法、Fenton 氧化法以及臭氧氧化及超声-臭氧联合法。

Sema 等^[13]以水热法制备二氧化钛,在可见光的诱导下对刚果红废水进行降解研究。20 mg/L 的刚果红废水在光照 30 min,0.25% 纳米二氧化钛系统中可被轻松降解。

Muhammad 等^[14]采用溶胶-凝胶法制备含 Cr^{3+} 的 Cr-TiO_2 催化剂,辅以紫外线诱导,处理甲基蓝废水。结果表明:pH=7 时,70% 的甲基蓝可被降解,反应符合假二级动力学方程。

Sun 等^[15]研究了过氧化氢浓度、反应温度、溶液 pH、氯离子浓度及染料浓度等对 Fenton 体系处理橙 G 的影响。结果表明:初始 pH=4.0, H_2O_2 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,过氧化氢: Fe^{2+} =286:1 时处理效果最好。60 min 内橙 G 的脱色率可达 94.6%。脱色过程符合假二级动力学方程。

Fenton 法处理废水存在反应时间长,试剂用量多,过量 Fe^{2+} 将增大废水 *COD*,从而产生二次污染等问题。研究者将紫外线、可见光等引入 Fenton 体系,并采用其他过渡金属替代 Fe^{2+} ,这些方法可增强对有机物的氧化降解能力,减少试剂用量,从而降低处理成本,被统称为类 Fenton 反应。

李太友^[16]、程苍苍^[17]等均使用 TiO_2 Fenton 试剂复合体系降解有机物。结果表明: TiO_2 与 Fenton 试剂之间存在协同效应。 TiO_2 对 Fe^{3+} 的催化还原作用提高了反应系统中 Fe^{3+} 的浓度,促进了 Fenton 反应的进行,使系统中 $\cdot\text{OH}$ 的产率和浓度增大,氧化降解有机物的能力增强。另外,电子受体 Fe^{3+} 的还原作用也有利于抑制 TiO_2 光催化电子-空穴对的复合,提高 TiO_2 本身光催化的量子效率,从而增强整个系统光解有机物的效果。

Zhang 等^[18]利用 20 kHz 超声与臭氧联合,对酸性橙 7 进行降解研究,考察了功率密度、气流速度、初始 pH、自由基清除剂及染料浓度等因素对脱色率的影响。结果表明:酸性橙 7 的脱色动力学符合假 0.5 级动力学方程。超声的热辐射作用对于促进酸性橙 7 的降解作用明显。

3 生物法

生物法具有能耗低,经济性较好,但处理周期较长,处理范围较窄等特点,通常与物化法、化学法联用以提高处理效率,主要包括厌氧生物降解,好氧

生物降解以及厌氧 – 好氧联用法。

宓益磊等^[19]采用一种电场和生物耦合的新型技术处理酸性大红 GR 模拟废水, 并与单纯电化学法和好氧生物法进行对照。结果表明: 反应 6 h 后, 电化学法、好氧生物法、电 – 好氧生物耦合技术对酸性大红 GR 的去除率分别为 15.7%、25.8% 和 71.2%, 耦合技术能明显提高酸性大红 GR 的去除效果, 起到强化生物处理的作用。在 15 mA 微电流条件下, 电 – 生物技术能克服 50 mg/L 酸性大红 GR 对好氧生物处理的抑制作用, 为高浓度难降解染料废水的生物强化处理提供了可能。

Somasiri 等^[20]采用升流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器对纺织废水进行脱色及还原性 COD 去除的研究。结果表明: UASB 反应器能够去除超过 90% 的还原型 COD, 超过 92% 的色度被脱除。

单纯的厌氧过程对染料废水色度的脱除效果显

著; 而厌氧过程后, 染料多被还原为胺类化合物, 胺类对于微生物的毒害作用较大, 且废水中有机物也得不到彻底去除, 出水 COD 较大, 最终开环矿化为 CO₂, 该过程 COD 大幅下降。因此, 强化的厌氧 / 好氧组合式工艺, 可以实现对污染物的最终矿化, 从而实现脱毒处理, 并达到污染物去除的目的。

对几种纺织染料废水, Kulla 等^[21]对比了厌氧、好氧联合预处理与单独的好氧处理, 发现偶氮染料的脱色主要发生在厌氧段, 而进一步降解主要发生在好氧段, 厌氧处理增加了好氧段的可生物降解性。

4 各种处理方法比较

多年来, 研究者采用了多种工艺对染料废水进行处理研究, 但每种处理工艺各有其优缺点和适用范围, 如表 1。

表 1 各种废水处理技术对比

方法	处理技术		优势	适用范围	存在问题
物理法	吸附法		废物利用，操作简单	水溶性染料、阳离子染料	吸附剂再生性差，吸附量不大
	膜技术		脱色效果明显	分散染料	膜污染严重，费用高
化学法	电化学		处理色度、 <i>COD</i> 、 <i>BOD</i> 、 <i>TSS</i> 有效，工艺灵活，适应性强	除阳离子染料外的染料	单位电耗、能耗大，成本高，电极材料制备复杂
	光催化氧化法		催化剂用量小，处理效果好，反应时间短		催化剂价格昂贵，有回用问题，光能利用率低，反应器复杂
	高级氧化法	Fenton 及类 Fenton 氧化	试剂兼具氧化和混凝作用		工艺条件苛刻，运转费用高，产生剩余污泥较多
		O ₃ 氧化	占地面积小，容易自动控制，调节方便，无污泥，无二次污染	直接染料、酸性染料、碱性染料、活性染料	成本高， <i>COD</i> 去除率不理想
生物法	好氧法		经济性好		处理时间长，效果不稳定，抗冲击能力差

参考文献:

[1] YANG Qing-xiang,JIA Zhen-jie,YANG Min. Microbial decolorization of dye containing wastewater[J]. Microbiology, 2006(4):144–148.

[2] WANG Yi-zhong, CHEN Mei-xue, HU Chun. A study of dye degradation in the combination process of photocatalytic oxidation with biochemical oxidation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2000(6):772–775.

[3] LIU Yan. Degradation of dye wastewater by catalytic wet oxidation under room temperature and atmospheric pressure [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2006.

[4] LI Hong-ya. Catalytic wet peroxide oxidation with hydrogen peroxide treatment of simulated dye wastewater[D]. Xi'an: Northwest University,2008.

[5] XU Wen-cui, LIU Fu-sheng. Treatment methods model of wastewater by activated carbon absorption[J] J. HarBin University of Science and Technology,2011,16(2):110–117.

[6] MAHMOODI N M, SALEHI R, ARAMI M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: kinetic and isotherm studies[J]. Desalination,2011,272(1/2/3): 187–195.

[7] VIMONSES V, LEI S, JIN B. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials [J]. Chem. Eng. J.,2009,148(2/3):354–364.

- [8] VISA M, ANDRONIC L, LUCACI D. Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates[J]. Adsorption, 2011,17(1):101-108.
- [9] CONG Wei, XIANG Hai, ZHANG Guo-liang. Dyeing wastewater treatment and reutilization through ultrafiltration and nanofiltration integrated membrane processes[J]. Technology of Water Treatment, 2008(10):75-78.
- [10] FAN Li-li, LU Ren-wu, CHEN Wei-peng. Test study of dyeing wastewater treatment by reverse osmosis technology[J]. Environmental Science and Technology, 2009(S1):19-20,29.
- [11] XU Y, HE Y, CAO X. TiO_2/Ti rotating disk photoelectrocatalytic (PEC) reactor :a combination of highly effective thin-film PEC and conventional PEC processes on a single electrode[J]. Environ. Sci. Technol., 2008,42(7):2 612-2 617.
- [12] ZHOU M, SARKKA H, SILLANPAA M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by oxidation on BDD and MMO electrodes[J]. Sep. Purif. Technol., 2011,78(3):290-297.
- [13] ERDEMOGLU S, AKSU S K, SAYILKAN F. Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO_2 and identification of degradation products by LC-MS[J]. J. Hazard Mater., 2008,155(3):469-47.
- [14] RAUF M A, MEETANI M A, KHALEEL A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS[J]. Chem. Eng. J., 2010,157(2/3): 373-378.
- [15] SUN S P, LI C J, SUN J H. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study[J]. J. Hazard Mater., 2009,161(2/3):1 052-1 057.
- [16] 李太友, 刘琼玉, 等. TiO_2 -Fenton 试剂光氧化降解水中氯代有机物的研究 [J]. 环境科学与技术, 2001,14(11): 1-3.
- [17] 程沧沧, 肖忠海, 等. 玻璃负载 TiO_2 薄膜光降解制药废水的研究 [J]. 环境科学与技术, 2000(2):5-7,13.
- [18] ZHANG H, LV Y, LIU F. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor[J]. Chem. Eng. J., 2008,138(1/2/3):231-238.
- [19] MI Yi-lei, FAN Jin-hong, MA Lu-ming. Research on removal of azo dye by bioelectrochemical technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009(8): 1 457-1 461.
- [20] SOMASIRI W, LI X F, RUAN W Q. Evaluation of the efficacy of up flow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater[J]. Bioresource Technol., 2008,99(9):3 692-3 699.
- [21] KULLA H G, KLAUSENER F, MEYER U. Interference of aromatic sulfo groups in the microbial-degradation of the azo dyes orange- I and orange- II [J]. Arch. Microbiol., 1983, 135(1):1-7.

ITMA-ASIA 展会亮点

杭州开源电脑技术有限公司 - 助剂集中自动配送系统

杭州开源电脑有限公司研制的助剂集中自动配送系统可有效控制生产过程工艺参数, 准确统计生产中助剂消耗量, 可使白坯的毛效、白度、光泽等效果更佳, 改善了挡车工的劳动强度和工作环境, 最终可以达到节约助剂成本、减少用工、提高助剂配送效率和清洁生产的目的。可以广泛应用于印染前处理、后整理车间。

上海御牧贸易有限公司 - 高速高画质宽幅水性喷墨打印机

MIMAKI 新研发的喷头通过 2 喷头错位排列, 即使在四色模式下也能达到最高 91m²/h 的高速打印, 在大型软图像标识输出时也能够做到快速应对。该机配备 UISS 功能, 同一种颜色可以放 2 个墨盒, 当其中一个墨盒用完时, 会自动转到另外一个墨盒继续喷印。结合了 2 升油墨盒的油墨连续供给系统, 能够实现更高的连续运转的同时, 降低油墨成本并实现了环保低排放。