

印染废水处理方法及发展趋势

Treatment Method and the Development Trend of Dyeing Wastewater

刘祖文¹ 田长顺² 王遵尧³

Liu Zuwen Tian Changshun Wang Zunyao

(1. 江西理工大学人事处, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000;

3. 嘉兴学院生物与化学工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

(1. Safety Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Jiangxi Ganzhou 341000;

(2. College of Biological and Chemical Engineering, Jiaying University, Zhejiang Jiaying 314001;

3. School of Biochemical Engineering, Jiaying University, Zhejiang Jiaying 314001)

摘要: 基于印染废水排放的现状与特点, 提出了印染废水处理方法, 并介绍其在国内外的研究现状及发展状况。着重分析了处理印染废水的化学法工艺, 并根据臭氧氧化法的优缺点, 提出该方法将是今后主要研究的化学方法。研究了单一处理印染废水方法的优缺点, 提出多种方法联合作用, 尤其是三级降解印染废水方法是目前的发展趋势。

关键词: 印染废水; 处理方法; 发展趋势; 联合技术; 臭氧氧化

中图分类号: X791

文献标识码: A

文章编号: 1671-4792-(2008)2-0068-04

1 印染废水排放的现状与特点

1.1 印染废水排放的现状

纺织印染工业是我国传统的支柱行业之一, 已有一个多世纪的发展历史。20世纪90年代以来, 随着我国经济高速发展, 其用水量和排水量也大幅度增长。据不完全统计, 我国日排放印染废水量为3000-4000kt, 印染厂每加工100m织物, 会产生3~5t废水, 故由此而造成的生态破坏及经济损失是不可估量的, 因而要实现印染行业的可持续发展, 必须首先解决印染行业的污染问题。

1.2 印染废水的特点

印染企业生产的产品多种多样, 除了织造方法不同外, 纤维成分也发生了较大变化, 特别是近年来化学纤维的快速发展, 各类天然纤维与化学纤维混纺产品不断增加, 即使同一企业其产品成分变化也比较大, 因而其生产过程中排放的废水水质也经常处于变化之中。一般而言, 天然纤维产品印染过程中排放的废水水质可生物降解性较好, 天然纤维与化学纤维混纺产品排放的废水水质可生物降解性稍差, 而纯化学纤维产品排放的废水水质可生物降解性则较差。主要是生产加工过程中使用的浆料和染料不同以及对纤维的不同前处理工艺所致。总的来说, 印染废水具有色度大、有机物含量高, 水质变化大, pH值变化大, 水温水量变化大等特点。

2 印染废水处理方法在国内外的研究现状及发展状况

正是由于印染企业生产品种的多样性及生产工艺的多样性, 而且其废水具有上述的特点, 因而处理含染料的废水是一件困难的事, 需要特别的工艺技术^[1]。目前, 含有机染料废水的处理方法较多, 物理法、化学法、生物法及其联用方法等都在印染废水处理过程中使用。

2.1 物理法

在物理处理方法中应用最多的是吸附法, 吸附法适用低浓度印染废水的深度处理, 具有费用低、脱色效果较好的特点, 适合中小型印染厂废水的处理。但应对吸附染料后的吸附剂再生及废吸附剂的后处理要引起重视, 以减少二次污染。阮晨等^[2]对活性炭吸附法去除印染工业废水色度进行了试验与研究, 提出这种方法可以大幅度改善出水水质。近年来国内外关于改性膨润土在废水处理中的研究报道也很多^[3-10]。马凤国等^[11]合成CMC-g-CPAM吸附剂。Soma等^[12]采用氧化铝微滤膜, 对不溶性染料废水, 膜的截留率高达98%。但是膜分离技术由于浓差极化、膜污染及膜的价格交贵, 更换频率较快, 使处理成本较高, 从而严重阻碍了膜分离技术的更大规模工业应用。萃取技术则是利用不溶或难溶于水的溶剂将染料分子从水中萃取出来^[13]。如: 近年来发展较快的液膜技术, 正是利用萃取技术萃取含染料废水中的染料物质。

2.2 化学法

化学法是处理染料废水的主要方法, 也是常用的方法,

化学法主要有：混凝法、Fenton法、氧化法，及目前发展起来的氧化联用技术等。

2.2.1 混凝法

化学法中混凝法工艺流程简单，操作管理方便，设备投资少，占地面积小，对疏水性染料脱色效率高；但运行费用较高，泥渣量多且脱水困难，对亲水性染料处理效果差，需要开发新型高效混凝剂。祝社民等^[14]自行研发出一种新型混凝剂，它能广泛应用于印染废水等废水处理中，经过一步强化混凝处理后，各种废水的COD、色度和浊度等均有良好的去除效果。边凌飞等^[15]采用新型复合混凝剂PAC-PDMAAC对印染废水进行处理。通过探索药剂投加量、原水的pH、沉淀时间和搅拌时间对脱色率和COD去除率的影响，得出PAC-PDMAAC处理印染废水，对降低废水中的化学需氧量、色度具有显著效果，COD去除率为67.4%，脱色率为50.4%。方旭等^[16]在分析混凝机理和各种混凝剂特性的基础上，用新型复合型混凝剂型和型对印染废水处理进行了实验研究。实验结果表明：型和型对COD去除率分别为70.1%、80.8%，色度去除率分别为84.0%、99.2%。

2.2.2 Fenton法

Fenton法以其设备简单和操作方便等优点得到广泛的研究与应用，国内在其反应机理方面也进行了相关的研究^[17]。Fenton试剂能有效分解有机污染物，甚至彻底地将有机污染物氧化分解为二氧化碳、水和矿物盐等无害无机物，不会产生新的污染。史红香等^[18]对Fenton试剂氧化处理印染废水进行了研究。考察了反应时间、双氧水投加量、硫酸亚铁投加量及pH值对印染废水的色度及COD去除率的影响。徐桦等^[19]建立了一个用电Fenton法处理污水的装置，寻找到了最佳处理条件。

2.2.3 氧化法

臭氧氧化法是目前研究较为成熟的方法，同时也是化学氧化法中最常用的方法。臭氧氧化法对多数染料能获得良好的脱色效果，但对硫化、还原、涂料等不溶于水的染料脱色效果较差，且耗电多，不适合大流量废水的处理，而且COD_{Cr}去除率低。通常很少采用单一的臭氧法处理印染废水，而是将它与其它方法相结合，彼此互补达到最佳的废水处理效果。

臭氧氧化法虽然具有以上不足，但随着技术的全面发展这些缺点将日益被弥补。目前国内外在臭氧氧化及联用技术的研究与应用中有两种趋势：一种是基于臭氧的高级氧化过程，与其它方法联用将臭氧催化转化为氧化性更强的羟基自由基，如：O₃/UV氧化组合、O₃/超声波组合、O₃/重金属离子的方法，都能使O₃转化为OH等强氧化性物质，与有机物反应^[20]，降低臭氧的消耗及处理成本，提高臭氧的利用率。

另一种是采用固体颗粒，如：活性炭^[21]、金属氧化物为催化剂来加强臭氧氧化，这些方法不另需氧化剂或能源。

(1) O₃/UV 联合氧化技术

近年来，光催化氧化技术^[22]在染料废水处理领域的应用具有良好的市场前景和经济效益，但该领域的研究还存在诸多问题，如寻求更高效的催化剂，催化剂分离与回收等。O₃/UV联合氧化技术是一种在可见光或紫外光作用下进行的光化学氧化过程，因其反应条件温和（常温、常压），氧化能力强而迅速发展。O₃/UV法是20世纪70年代发展起来的，主要用于处理废水中有毒有害且无法生物降解的物质。自80年代以来，O₃/UV法研究范围扩展到饮用水的深度处理，并已成功应用于处理印染工业废水。李兵宇等^[23]进行了关于O₃/UV联合氧化技术处理印染纺织行业废水的实验。实验证明，O₃/UV联合氧化法比单独臭氧处理更有效，而且能氧化臭氧难以降解的有机物。

(2) O₃/超声波组合技术

超声可以强化臭氧氧化，产生强氧化性的自由基，该技术已经应用于印染废水的处理。印染废水大多含有芳香族偶氮化合物，性质稳定，用传统方法很难处理。胡文容^[24]用超声强化臭氧氧化技术对偶氮染料偶氮胍I的脱色效能进行了研究。结果表明：单独超声处理并不能降解偶氮胍I，但超声对臭氧氧化偶氮胍I有明显的强化作用。臭氧气体浓度控制为7.07mg/L，外加80W的超声，是超声协同臭氧强化处理偶氮胍I的最佳组合，既可以满足在11min内脱色率达到90%，又可以节省48%的臭氧投加量。超声空化效应产生的高能条件促使臭氧快速分解，产生大量氧化性能强的自由基，偶氮胍I受到这种自由基氧化而降解，溶液的颜色迅速消失。同时，超声可使臭氧的气泡粉碎成微气泡，使臭氧与水的接触面积大大增加，提高臭氧利用率^[25]。王晓宇等^[26]采用超声波与紫外光协同氧化法处理酸性红B染料废水60min后，脱色率可达99.1%。

(3) 活性炭催化臭氧氧化技术

活性炭在反应中，如同碱性溶液中的OH⁻作用一样，能引发臭氧基型链反应，加速臭氧分解生成·OH等自由基。作为催化剂，活性炭与臭氧共同作用降解微量有机污染物的反应同其他涉及臭氧生成·OH的反应一样，属于高级氧化技术。张彭义等^[27]研究表明，与单独的臭氧作用相比，臭氧/活性炭技术对3种有机物的降解速率更快，但活性炭对有机物臭氧氧化影响作用与有机物种类有关。刘时松等^[28]利用臭氧脱色和活性炭吸附联用技术在线连续处理印染加工中的低浓度废水。结果表明，用该工艺处理大多数水溶性染料废水都有较好的效果。出水接近无色，COD_{Cr}去除率在80%以上。

(4) 金属氧化物催化臭氧氧化技术

金属氧化物^[29, 30]—臭氧体系中一般有三种可能的催化臭氧化机理: 臭氧被化学吸附在催化剂表面上, 形成容易与未被吸附的有机分子反应的活性组分; 有机分子被化学吸附在催化剂表面上, 然后同气相或水相中的臭氧反应; 臭氧和有机分子都被化学吸附, 然后是这些被吸附物质之间相互反应^[31]。其中TiO₂一般用作光催化反应, 但是它对水中有机物的催化臭氧化也有很好的效果, 既可以单独作为臭氧化反应的催化剂, 又可以和活性炭一起共同催化臭氧化^[32]。

2.3 生物处理法

生物处理法主要包括好氧法和厌氧法, 好氧法又分为活性污泥法和生物膜法。活性污泥既能分解大量的有机物质, 又能去除部分色度, 还可以微调pH值, 运转效率高且费用低, 出水水质较好, 适合处理有机物含量较高的印染废水; 生物膜法对印染废水的脱色作用较活性污泥法高。但是生物法存在着自身无法解决的问题: 剩余污泥的处里费用较高。目前人们对厌氧-好氧、深层曝气、纯氧曝气、生物氧化沟、UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) 上流式厌氧污泥床反应器等生化处理方式进行了广泛的研究, 并将技术应用于工程中^[33]。

3 印染废水处理方法的联用技术

不同的印染废水处理技术对不同类型的污染物有着不同的处理效果, 即使对于相同的污染物类型的废水, 其污染物含量不同也要求使用不同的水处理技术, 因此单一的一种水处理技术难以将印染废水处理彻底, 往往需要采用不同的水处理技术进行联合处理才能达到经济、高效、达标的目的。目前, 人们已经致力于研究印染废水处理方法的联用技术。其中二级技术有: 符德学等^[34]采用超声波协同—钛铁双极电解, 使电极、电生氢氧自由基氧化、超声空化、电絮凝等组合在同一反应器内, 达到了令人满意的降解效果。张良林等^[35]采用均相Fenton氧化—混凝法对印染废水进行了强化处理。结果表明, 该法特别适用于处理同时含有亲水性和疏水性染料的印染废水, 处理后废水的色度降到35, COD降到103mg/L, 去除率分别高达95%和94.3%, 脱色效果显著; 三级技术有: 张彦等^[36]介绍混凝—ABR—活性污泥法组合工艺处理印染废水的效果及主要设计参数。运行结果表明COD_{Cr}、BOD₅及色度的去除率分别达90%、93.4%和97.4%。何松等^[37]进行了混凝—微电解—生物法处理印染废水的实验, 研究表明, 该联合工艺处理印染废水效果好、运行稳定、投资少, 可达国家排放一级标准。

4 结束语

综上所述, 物理法的后处理较复杂, 易产生二次污染; 化学法是提高污水处理效率的有效途径, 但是, 它存在着成本高的缺点; 生物法的处理成本低, 但对染料分子的降解效果较差, 需要用絮凝法沉淀处理, 污泥产生二次污染。这些方法单一使用很难达到印染废水的处理要求, 特别是臭氧氧化技术, 因为耗电大, 成本高, 限制了其推广应用, 目前该技术主要是联合技术的重要组成部分, 不过随着技术的进步, 该方法将成为主流技术。因此, 各种方法的多级联合运用降解各种难处理废水成为目前引起关注的热点研究课题, 多种方法联合使用(尤其是三级降解, 如本课题组目前研究的微电解—臭氧—生物联合法)是目前的发展趋势。特别是在印染行业, 多级联合降解方法的应用, 能保证在不增加成本的前提下, 保证有效降低色度, 保证出水达到排放标准。

参考文献

- [1] Wang Y., Yu J. Laccase catalyzed decolorization of synthetic dye[J]. Water Research, 1999, (33): 3512-3520.
- [2] 阮晨, 黄庆. 活性炭吸附法去除印染工业废水色度的试验与研究[J]. 四川环境, 2006, (4): 29-58.
- [3] 王红梅, 郑振晖, 岳钦艳. PDMDAAC-膨润土对活性染料废水的处理研究[J]. 水处理技术, 2005, (12): 16-19.
- [4] 赵大传, 战立伟, 朱艳秋, 等. 膨润土的改性及处理印染废水的研究[J]. 净水技术, 2006, (4): 47-50.
- [5] 王连军, 黄中华, 刘晓东, 等. 膨润土的改性研究[J]. 工业水处理, 1999, (1): 9-11.
- [6] 邵红, 王冬梅, 颖慧, 等. 改性膨润土处理造纸废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2004, (3): 63-64.
- [7] 聂锦旭, 肖贤明, 刘立凡. 改性膨润土絮凝剂处理含酚废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2006, (1): 30-32.
- [8] 叶玲. 改性膨润土治理有机废水的研究现状[J]. 矿业快报, 2003, 29(6): 16-17.
- [9] Breen C., Waston R. Polycation-exchanged clays as sorbents for organic pollutants: influence of layer change on pollutant sorption capacity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208(2): 422-429.
- [10] Churchman G., Jock.. Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants[J]. Applied Clay Science, 2002, 21

(3-4): 177-189.

[11] 马凤国, 谭惠民. CMC-g-CPAM 对活性染料的吸附脱色性能[J]. 印染, 2006, (15): 14-16.

[12] Soma C., Rumeau M., Sergent C. Use of mineral membrane in the treatment of oxides effluent spore in tcon tin orgnic membrane[C]. France: Montpellier: 1989, 523-526.

[13] 骆广生, 吕阳成, 江伟斌, 等. 电泳萃取技术用于回收染料[J]. 环境保护, 1999, (1): 14-15.

[14] 祝社民, 陈英文, 张利民, 等. 新型混凝剂在废水处理中的应用研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, (11): 42-45.

[15] 边凌飞, 高宝玉. 新型复合混凝剂PAC-PDMAAC在印染废水处理中的应用[J]. 江苏化工, 2005, (4): 54-56.

[16] 方旭, 刘强, 边明华. 复合型混凝剂处理印染废水的研究[J]. 环境保护科学, 2005, (2): 30-32.

[17] 高迎新, 张昱, 杨敏. Fenton 反应中氧化还原电势的变化规律[J]. 环境化学, 2004, 23(2): 135-139.

[18] 史红香, 胡晓敏. Fenton 试剂氧化处理印染废水的实验研究[J]. 辽宁化工, 2006, (4): 203-210.

[19] 徐桦, 黄海云. 改进电Fenton法处理印染废水[J]. 常熟高专学报, 2004, (4): 45-52.

[20] Kasprzyk H, Hordern B. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Appl Catal B: Environ. 2003, (46): 639-669.

[21] Ernst M., Lourot F., Schrotter J. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide[J]. Appl Catal B: Environ, 2004, (47): 15-25.

[22] Jans U., Hoigne J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals[J]. Ozone Science & Engineering, 1998, (20): 67-90.

[23] 李兵宇, 刘万生, 赵伟荣, 等. O₃/UV与生化组合处理印染废水[J]. 印染, 2005, (13): 34-37.

[24] 胡文容, 钱梦, 马录, 等. 超声强化臭氧偶氮染料的脱色效能[J]. 中国给水排水, 1999, 15(11): 1-4.

[25] 赵朝成, 张英, 赵东风. 超声/臭氧氧化处理含酚废水实验研究[J]. 油气田环境保护, 2001, 11(3): 26-29.

[26] 王晓宇, 卞华松, 张国莹. 超声与紫外光协同氧化

法处理染料废水的工艺研究[J]. 上海环境科学, 2002, 21(6): 334-337.

[27] 张彭义, 余刚, 孙海涛, 等. 臭氧/活性炭协同降解有机物的初步研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 159-162.

[28] 刘时松, 何瑾馨. 低浓度染色废水的臭氧—活性炭在线脱色及其回用的研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2006, (32): 16-20.

[29] Logemann F.P., Annce J.H.J. Water treatment with a fixed bed. Catalytic ozonation process[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(4): 353-360.

[30] Anderozzi R., Caprio V., Insola A., et al. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, (138): 75-81.

[31] 曲险峰, 郑经堂, 于维钊, 等. 金属及其氧化物催化臭氧化反应的研究进展[J]. 化工进展, 2005, (11): 1205-1210.

[32] 吴桂萍, 安文浩, 陆晓华, 等. TiO₂/AC催化臭氧氧化处理水中的苯酚[J]. 环境科学与技术, 2007, (2): 23-25.

[33] Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review[J]. Dyes Pigments, 2003, (58): 179-196.

[34] 符德学, 缪娟. 超声协同-钛铁双阳极电化学处理印染废水的研究[J]. 焦作大学学报, 2005, (4): 45-60.

[35] 张良林, 徐晓军, 郭建民, 等. 均相Fenton氧化—混凝法强化处理印染废水[J]. 华工环保, 2006, 26(1): 38-40.

[36] 张彦, 张立秋, 肖桃生. 混凝—ABR—活性污泥法组合工艺处理印染废水[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2004, 3(5): 470-473.

[37] 何松, 刘帅霞, 王金启. 混凝—微电解—生物法处理印染废水的实验研究[J]. 河南高等纺织专科学校学报, 2005, 17(1): 9-11.

作者简介

刘祖文, 副教授, 人事处副处长, 江西理工大学, 主要研究方向是水处理工程及噪声治理工程;

田长顺(1983—), 男, 硕士研究生。