

文章编号: 1005-8893(2002)01-0061-04

难降解染料废水处理方法的研究进展^{*}

范洪波¹, 孙晓娟¹, 吴卫忠, 常杰云, 王 晋

(1. 江苏石油化工学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 综述了国内外处理难降解染料废水的现状和进展, 尤其是在物理法、化学法、生化法以及物理化学法中的新技术, 其中包括膜、超声波、等离子体法、超临界水氧化法(SCWO)、深度化学氧化法(AOP)、光催化氧化法、电化学法以及传统生物法和混凝法等方法的研究现状, 新的方法材料工艺的应用及国内外处理技术未来的发展前景。

关键词: 难降解; 染料废水; 废水处理

中图分类号: O 211.5

文献标识码: A

随着染料纺织工业的迅速发展, 染料的品种和数量日益增加, 印染废水已成为水系环境的重点污染源之一。印染废水的水质复杂, 其特点为: ①水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性和 pH 值变化大、水质变化剧烈, 增加了处理难度。②废水中的 pH 值、COD_{Cr}、BOD₅、颜色各不相同, 可生化性差。③PVA 浆料和新型助剂的使用, 使难生化降解的有机物在废水中含量大量增加。

难降解印染废水是指微生物不能降解, 或在任何环境条件下不能以足够快的速度降解以阻止它在环境中积累。本文在查阅国内外文献资料基础上主要介绍了物理法、化学法、生化法以及物理化学法中的新技术并就国内外治理难降解染料废水的现状和未来的发展前景加以评述。

1 物理方法

1.1 吸附法

在物理处理法中应用最多的是吸附法。目前, 国外主要采用活性炭吸附法, 该法对去除水中溶解性有机物非常有效, 但它不能去除水中的胶体和疏水性染料, 对阳离子染料、直接染料、酸性染料、

活性染料等水溶性染料具有较好的吸附性能。近年来新发展的活性炭纤维用于对废水中染料的吸附研究也取得了一定成果^[1]。利用粉煤灰吸附脱色是电厂废物的综合利用, 粉煤灰吸附后进窑制砖消除二次污染^[2]。

1.2 膜分离技术

膜分离技术用于印染废水处理始于 70 年代初期。1983 年 Tinghuis^[3]报道了用反渗透技术对 13 种酸性、碱性染料溶液的分离结果。1982 年中国科学院环境化学研究所与北京光华染织厂合作进行了超滤法处理还原染料废水的研究试验^[4], 脱色率一般在 95%~98%, COD 去除率在 60%~90%, 染料回收率大于 95%。鲍廷镛等^[5]采用反渗透技术对锦纶染色废水进行了处理, 达到了排放标准。吴开芬^[6]则利用超滤法处理含靛蓝废水, 可使含染料的浓缩液直接回用, 透过液可作为中性水再利用。郭明远等^[7]自制了醋酸纤维素纳滤膜, 结果表明, CA 纳滤膜可用于活性染料印染废水的处理和染料回收。Chen 等^[8]采用 AFT50 型纳滤膜对香港的印染废水进行处理, 出水达到了香港的排放标准。王振余、郭树才^[9]对多孔炭膜处理染料水溶液进行研究, 研究发现, 多孔炭膜对甲基紫、

^{*} 收稿日期: 2002-01-04

基金项目: 江苏石油化工学院科研基金资助

作者简介: 范洪波(1964-), 男, 河南南阳人, 华中科技大学博士生, 主要从事精细化工的研究工作。

蒽醌兰、直接大红、直接翠兰等几种染料的截留率为 95% ~ 99%。Soma 等^[10] 的研究引人注目, 它采用的是氧化铝微滤膜, 研究发现, 对不溶性染料废水, 膜的截留率高达 98%。

2 化学方法

2.1 混凝法

混凝法主要有混凝沉淀法和混凝气浮法。近年来, 国外采用高分子混凝剂者日益增加, 且有取代无机混凝剂之势。混凝法的主要优点是工艺流程简单、操作管理方便、设备投资省、占地面积少、对疏水性染料脱色效率很高; 缺点是运行费用较高、泥渣量多且脱水困难、对亲水性染料处理效果差。

2.2 化学氧化法

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。臭氧氧化法在国外应用较多, 研究发现, 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。美国佛罗里达大学的 W. Z. Tang 教授用铁粉/ H_2O_2 系统对染料进行脱色试验, 结果表明, 当铁粉质量浓度为 1 g/L、pH 为 2 ~ 3、 H_2O_2 浓度为 1 mmol/L 时, 可以取得极佳的脱色效果; 当 pH 提高到 10 时, 脱色反应停止^[11]。

2.3 光催化氧化法

姚清照等^[12] 制备了纳米结构 TiO_2 膜及光透电极, 并以此作为工作电极和光催化剂, 研究了光电催化方法对水溶液中染料的降解效果。纳米 TiO_2 光催化降解法^[13] 对于碱性染料体系, 纳米 TiO_2 的用量在 (200 ~ 2 000) mg/L 范围内脱色效率处于较高水平。活性染料体系在低纳米 TiO_2 用量时, 脱色效率较低, 随用量增大脱色率明显升高, 至 1 000 mg/L 时达最高。不同结构的染料, 其光降解难易程度不同^[14]: 其中芳甲烷结构 > 偶氮结构 > 蒽醌结构。光氧化法处理印染废水脱色效率较高, 但设备投资和电耗还有待进一步降低。

2.4 电解法

采用石墨、钛板等作极板, 以 NaCl、 Na_2SO_4 或水中原有盐料作导电介质, 对染料废水通电电

解, 阳极产生 O_2 或 Cl_2 , 阴极产生 H_2 新生态氧或 $NaClO$ 的氧化作用及 H_2 的还原作用破坏染料分子结构而脱色, 此法称电解法。电解对处理含酸性染料的印染废水有较好的处理效果, 脱色率为 50% ~ 70%, 但对颜色深、 COD_{Cr} 高的废水处理效果较差。对染料的电化学性能研究表明, 各类染料在电解处理时其 COD_{Cr} 去除率的大小顺序为: 硫化染料、还原染料 > 酸性染料、活性染料 > 中性染料、直接染料 > 阳离子染料。目前这种方法正在推广应用。

2.5 超声波降解法

超声波 (ultrasound) 作为一种新的能量形式在化学化工领域中的应用研究, 获得了许多有价值的成果。祁梦兰^[15] 采用声化学氧化法作预处理, 可使生物难降解的染料废水可生化性 BOD_5/COD 值由 0.22 ~ 0.28 提高到 0.44 ~ 0.51。超声波对化学反应所产生的独特作用以及它的良好应用前景正越来越引人注目。

3 生物方法

3.1 好氧生物处理技术

好氧处理法因其原理简单、效果较好而受到广泛应用。相对于厌氧处理法而言, 该法不产生臭味, 使人乐于接受。但是, 好氧处理法虽然对 BOD 的去除率较高, 对色度的去除率却不太理想。而且好氧处理法因为要通气而耗能较多, 污泥产量也较大, 给后处理造成麻烦。就好氧处理法而言, 除了在污泥控制方面作进一步研究之外, 还应考虑与物化法、化学法等方法联用, 以期在达标排放的前提下, 使处理效率更高、效果更好、费用更低。冯愚斌^[16] 所报道的广东惠东金麒麟纺织企业有限公司的废水处理工艺, 把生化处理分为前后两步, 中间夹有物理法、化学法等方法, 色度去除率达 83.3%, COD 、 BOD 去除率达 90%, 效果显著。肖羽堂等^[17] 对某处理工艺进行改造, 把原预曝气池改为铁屑反应池, 原曝气池改为生物铁曝气池, 从而使 COD 去除率由原来的 20% ~ 30% 上升到 90%, 色度去除率由原来的 15% ~ 25% 上升到 90% 以上, 效率显著提高。

3.2 厌氧生物处理技术

厌氧法处理工业废水经常伴随着腐臭味, 但此

法仍有其独到的长处: ①不必通气搅拌, 可降低能耗; ②产生的气体主要是甲烷, 可提供新的能源; ③污泥生成量小, 因而它是一种很有发展前途的工业废水处理方法。但是, 从总体上说, 目前单独运用厌氧处理法处理染料废水效果不理想, 难以达标排放。现在有许多研究人员采用不同措施改善工艺, 取得了一定成绩。李亚新等人^[18]设计的厌氧生物滤池试验, 得到了较好效果, 可使 COD 率去除达 70%~86.6%, 色度去除 60%~84%, 出水水质稳定。刘建荣等人^[19]在厌氧流化床中投加高效脱色菌, 采用聚集—交联固定法把高效脱色菌固定于活性污泥上, 并在反应器中加磁粉, 使产生稳恒弱磁场, 以对微生物产生正磁效应, 用以处理模拟染料废水, 在水力停留仅 3 小时的情况下, 可使 COD 去除 44%~49%, 色度去除 90% 以上。Knapp 等人^[20]也在实验室处理了实排染料废水, 在严格厌氧条件下, 在蛋白质含量较高的培养基中, 脱色率达 77%。

3.3 厌氧—好氧联合处理法

一般说来, 厌氧处理法对染料废水的色度去除率贡献较大, 好氧处理对 COD、BOD 的去除率贡献较大。近年来, 随着染料向抗分解、抗生物降解方向的发展, 使得染料废水的处理更加困难, 单靠某种单一的处理方法很难取得令人满意的效果。现在的处理工艺已经逐渐转向以厌氧—好氧联合处理为轴心的、与物化或化学方法结合的混合多级处理工艺, 以期达到最佳处理效果。日本的中冈元信等人^[21]用注射器作容器, 用硅胶密封造成厌氧环境, 分别处理活性染料的模型废水和实排废水, 结果发现: 不论是对 COD 还是对色度, 厌氧法的处理效果都不好。而采用厌氧—好氧连续处理, 则效果较好, COD 去除率可达 65%, 色度去除率达 70%~80%。

4 难降解染料废水处理新技术

4.1 超临界水氧化技术

超临界水氧化 (SCWO) 是指当温度、压力高于水的临界温度 (374 °C) 和临界压力 (22.1 MPa) 条件下水中有机物的氧化。处在超临界态的水有着与常态水完全不同的物理、化学性质。由于超临界水汽液相界面消失, 成为一均相体

系, 因而超临界水中的有机物的氧化反应速度极快。如在 625 °C 有空气时, 仅在 1 s 内就可使 99.9% 的有机物分解。MODEL^[22] 等对有机碳含量 27.33 g/L 的有机废水进行 SCWO, 实验 $t = 550$ °C, 在 1 min 内, 有机氯和有机碳的破坏率分别为 99.99% 和 99.97%。超临界水氧化法与其它传统的方法相比, 具有很多的优点: 效率高, 有毒物质清除率达 99.99% 以上; 适用范围广, 可用于各种有毒难降解的有机物; 产物不需作进一步处理; 在低有机物含量 (2%) 时, 可通过自身热交换, 因而不需要外界供热; 反应速度快, 在几十秒的时间内即可完全氧化有机物; 反应器结构简单, 处理量大。

尽管 SCWO 技术有许多优点, 并且展现出良好的工业应用前景, 但是超临界水氧化法还有一些实际的技术问题需要解决, 如反应条件较为苛刻 (高温、高压), 对设备材质要求高等。在超临界水中, 由于无机盐溶解度小, 因此在氧化过程中会有盐的沉淀, 引起反应器和管路的堵塞。

4.2 低温等离子体化学

等离子体是在特定条件下使气 (汽) 体部分电离而产生的非凝聚体系。体系内正负电荷相等, 整个体系呈电中性, 被称为物质存在的第四态。带电粒子中电子质量最轻, 其温度高达 10^4 K 以上; 离子、自由基、中性原子或分子等重粒子的温度接近或略高于室温, 称这种等离子体为低温等离子体。低温等离子体具有足够高能量的活性物种, 因而可使反应物分子激发、电离或断键。李胜利等将该技术用于印染废水的脱色研究, 效果较好, 对直接蓝 2B 和活性艳红 X—3B 的脱色试验表明 40 s 的脱色率可达 95%。尽管国内外对低温等离子体化学技术在环境污染治理的应用的原理已有较多的讨论, 也有一些单一有机物降解的实验室研究工作的报道, 但是该技术对不同类型的有机物和实际工业废水的降解的研究报道较少。另外, 该技术的实际应用也存在如何降低能耗, 提高降解效率的问题。

在难降解染料废水处理方面, 以上二种技术是目前研究较为活跃的新技术。此外, 国外对臭氧—紫外法、臭氧—红外法、臭氧—生化法、湿式空气氧化法、萃取法、 γ 射线辐射法的研究均有相当进展, 其中 γ 射线辐射可加强后续混凝处理效果, 大大提高对阳离子染料的去除率^[23]

5 结 语

随着人们对环境问题的重视, 难降解染料废水处理技术肯定会得到迅猛发展, 一些高新技术、复合技术在处理难降解染料废水领域中将有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 曾汉民, 符若文, 陈宝丽. 活性炭纤维对亚甲基兰的固液吸附动力学 [J]. 水处理技术, 1987, 13 (3): 152—159.
- [2] 阎存仙, 罗曼. 粉煤灰吸附去处活性艳蓝 XBR [J]. 上海交通大学学报, 1998, 32 (9): 126—129.
- [3] Ting Hui Liu, Matsuura, Souinajon S. Effect of Membrane Material and Average Pore Sizes on Reverse Osmosis Separation of Dyes [J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1983, 22: 77—85.
- [4] 裴振琦, 韩式荆. 用聚砜超滤膜从染色废水中回收染料 [J]. 环境科学, 1985, 4 (2): 1—4.
- [5] 鲍廷镛, 方孟伟. 反渗透法处理锦纶染色废水 [J]. 水处理技术, 1981, 7 (4): 19—21.
- [6] 吴开芬. 用超滤法处理靛蓝废水 [J]. 环境科学进展, 1998, 6 (增刊): 124—127.
- [7] 郭明远, 杨牛珍. 纳滤膜分离活性染料溶液的研究 [J]. 水处理技术, 1996, 22 (2): 97—99.
- [8] Chen Guohua, Chai Xijun, Yue Po—Lock, et al. Treatment of Textile Desizing Wastewater by Pilot Scale Nanofiltration Membrane Separation [J]. J Membrane Science, 1997, 127 (1): 93—99.
- [9] 王振余, 郭树才. 炭膜处理染料水溶液的研究 [J]. 膜科学与技术, 1997, 17 (5): 7—10.
- [10] Somac C, Rumeau M, Sergent C. Use of Mineral Membranes

- in the Treatment of Textile Effluents Proc 1st Intl Conf Inorganic Membranes [C]. France: Montpellier, 1989. 523—526.
- [11] Tang W Z, Chen R Z. Decolorization Kinetic and Mechanisms of Commercial Dyes by Hydrogen Peroxide/Iron Powder System [J]. Chemosphere, 1996, 32 (59): 947—958.
- [12] 姚清照, 刘正宝. 光电催化降解染料废水 [J]. 工业水处理, 1999, 19 (6): 15—17.
- [13] 王文保, 岳永德. 纳米 TiO_2 光催化降解水溶性染料溶液的研究 [J]. 农村生态环境, 1999, 15 (3): 58—60.
- [14] 王文保, 李学德. 活性染料废水的半导体光催化降解研究 [J]. 安徽化工, 1997, (3): 17—21.
- [15] 祁梦兰. 声化学氧化—SBR 法处理染料废水 [J]. 河北轻化工学院学报, 1997, 18 (1): 76—80.
- [16] 冯惠斌. 印染废水处理设施设计实例 [J]. 环境保护, 1997 (9): 11—12.
- [17] 肖羽堂, 许建华, 陈静. 铁屑强化传统工艺处理难降解印染废水实践 [J]. 给水排水, 1998, 24 (4): 37—39.
- [18] 李亚新, 李莉, 马志敏, 等. 塑料孔板波纹填料厌氧生物滤池法处理印染废水试验的研究 [J]. 中国给水排水, 1995, 11 (5): 16—19.
- [19] 刘建荣, 吴国庆, 牛志卿, 等. 磁态厌氧流化床处理印染废水 [J]. 中国环境科学, 1996, 16 (1): 64—67.
- [20] Knapp JS, Newby PS. The Microbiological Decolorization of an Industrial Effluent Containing Diazo—linked chromophore [J]. Water Research, 1995, 29 (7): 1 807—1 809.
- [21] 中冈元信, 南广己, 前田嘉道, 等. 嫌气条件下にわける反応染料及び染色排水の微生物 [J]. 纤维学会志, 1995, 51 (1): 57—63.
- [22] Model M. Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water [P]. U S Patent: 4543190, 1985—09—24.
- [23] 张洪林. 难降解有机物的处理技术进展 [J]. 水处理技术, 1998, 24 (5): 259—264.

Progress in the Application of Refractory Dye—stuff Wastewater Treatment Processes

FAN Hong—bo¹, SUN Xiao—juan¹, WU Wei—zhong, CHANG Jie—yun, WANG Jin

(1. Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: A review of the treatment methods applied to treating wastewater containing dyestuff and its progress was presented, and the recent development of advanced techniques was introduced, such as membrane, ultrasonic, supercritical water oxidation, advanced chemical oxidation processes, catalyzed photochemical degradation and electrochemical processes. Recent achievement in traditional biochemical processes and coagulation processes was also presented and future development prospect at home and abroad are introduced.

Key words: refractory; dye—stuff wastewater; wastewater treatment