

文章编号: 1008-1534(2008)03-0177-04

印染废水处理技术的研究现状

刘 亮¹, 安晓玲¹, 李雅轩²

(1. 华北电力大学环境科学与工程学院, 河北保定 071003; 2. 河北科技大学图书馆, 河北石家庄 050018)

摘 要: 印染废水是一种难降解废水。介绍了印染废水的来源和特征, 详细论述了处理印染废水的物理、化学、生物技术, 概述了各种技术的研究现状及取得的成果。

关键词: 印染废水; 处理技术; 研究现状

中图分类号: X 703 文献标识码: A

Research situation for dyeing and printing wastewater treatment technologies

LIU Liang¹, AN Xiao-ling¹, LI Yaxuan²

(1. School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding Hebei 071003, China; 2. Library, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: The dyeing and printing wastewater is a kind of wastewater degraded difficultly. The sources and characters of dyeing and printing wastewater are introduced. The physical, chemical and microbial processes of the wastewater treatment technologies are described in detail. The results and research situation of the technologies are summarized.

Key words: dyeing and printing wastewater; treatment technologies; research situation

印染废水是纺织工业生产过程中所产生的废水。由于所加工的纤维原料、染料类型、加工工艺和加工方式不同, 废水的组成和性质变化很大。近年来, 纺织品染料的使用正朝着抗光解、抗氧化和抗生物降解的方向发展。因此, 印染废水的治理越来越困难。印染废水中主要含有染料、浆料、助剂、油剂、酸、碱、纤维杂质及无机盐等杂质, 它具有成分复杂、难降解有机污染物含量高(质量浓度高达 1 500 mg/mL)、色度高、化学需氧量(COD)高、生化需氧量(BOD)高、碱性大、毒性大、水量大、水质变化大等特点, 其中有毒、有害的污染物还会在动植物体内积累起来, 不易排出, 毒性比原水中浓度增加几倍、甚至几千倍^[1]。所以, 在选择治理方法时, 必须妥善

解决好这些难治理因素, 选择合适的废水处理方法。

1 物理处理法

1.1 吸附法

在物理处理法中应用最多的是吸附法, 这种方法是利用活性炭、天然矿物等吸附剂与废水混合, 或者让废水通过由其颗粒状物组成的滤床, 使染料分子吸附在其表面或被过滤除去, 从而达到净化印染废水的目的。

目前, 国内外主要采用的是活性炭吸附法。由于其具有较高的比表面积, 因而具有很强的吸附脱色性能。它能吸附废水中多种可溶性有机物和金属离子, 但不能吸附水中胶体、悬浮固体和不溶性染料, 并且对可溶性染料的吸附也是有选择性的。研究表明, 利用活性炭的筛余炭作基炭, 采用碳酸铵溶液浸泡, 烘干后再用水蒸气活化, 可提高活性炭的吸

收稿日期: 2008-03-08

责任编辑: 李 穆

作者简介: 刘 亮(1981-), 男, 山西孟县人, 硕士研究生, 主要从事大气污染控制方面的研究。

附容量和使用寿命^[2]。虽然活性炭脱色效果较好,但由于其成本高,再生困难,不可能直接用于原始印染废水的处理,一般用于浓度较低的废水处理和深度处理。

宋光溥等以棉纤维为原料,利用尿素和 H_3PO_4 等试剂进行改性,制成了阳离子交换纤维,对阳离子染料进行了脱色试验,发现其吸附脱色性能远优于一般的活性炭^[3]。彭书传用活化后的硅藻土配制成复合净水剂,对印染废水的处理效果良好,COD 去除率达 74%,色度去除率达 93%,优于常规的净水剂,并且废渣可综合利用,不产生二次污染^[4]。王金梅等以粉煤灰为原料,用石灰作为改性剂,极大地提高了粉煤灰改性后的吸附性能,对处理难降解废水开辟了一条新途径^[5]。

1.2 膜分离技术

膜分离技术主要是通过孔径筛分作用达到分离、净化和处理的目的,具有无相变、能耗低、操作简单、可回收有用物质等优点。目前,应用于印染废水处理的主要有超滤、纳滤和反渗透膜技术。

吴开芬采用超滤法处理含靛蓝废水,可将含染料的浓缩水直接回收利用,透过液可作为中性水再利用^[6]。刘梅红采用芳香聚酰胺类复合纳滤膜处理印染废水,试验结果表明纳滤膜色度的去除率几乎达到 100%,对废水 COD 的去除率大于 98%^[7]。

1.3 萃取法

萃取法是采用与水互不相溶但能很好溶解污染物的萃取剂,使其与废水充分混合接触后,利用污染物在水中和溶剂中不同的分配比分离和提取污染物。萃取法在废水染料浓度高时具有较大的优势。研究表明,采用超临界二氧化碳萃取,可避免萃取有机溶剂对环境的污染^[8]。

1.4 超声波气振法

该法通过控制超声波的频率和饱和气体来实现对印染废水的处理。超声波能在溶液中产生局部高温、高压、高剪切力,诱使水分子和染料分子裂解成自由基,引发各种反应,促进絮凝,从而使废水的色度、COD、苯胺含量等随之下降,从而起到降低废水中有机物浓度的作用。陶媛等采用探头式功率超声发生器和自制平板超声发生器降解多种高浓度染料废水,结果表明,降低超声辐射声强及增大辐射有效面积可降解染料并增大处理废水的体积^[9]。

2 化学处理法

2.1 混凝法

混凝法是在废水中加入絮凝剂,将染料分子和

其他各类杂质进行吸附、絮凝、沉降,以污泥形式排出,使印染废水得到净化。该法工程投资少,设备占地面积小,处理量大,对含疏水性染料的印染废水处理效果好,是目前处理印染废水常用的方法之一。

大量研究表明,有机高分子絮凝剂特别是人工合成的有机絮凝剂对染料废水有更好的脱色效果^[10,11]。汪学英等采用一种新型有机高分子脱色絮凝剂 KD-800 与聚丙烯酰胺联合使用,对以活性染料为主要成分的印染废水进行混凝脱色试验,脱色率可达 95% 以上^[12]。

混凝法随水质变化需改变投料条件,实际运行管理困难,对含亲水性染料的印染废水处理效果差,COD 去除率低,泥渣量大且脱水困难,因此影响了该方法应用的推广。

2.2 铁炭内电解法

铁炭内电解法使用的原料主要是铁屑。将含碳铁屑浸于电解质溶液中,形成无数个微小的 $Fe-C$ 原电池,阳极生成 Fe^{2+} ,阴极产生 OH^- 及新生态 $[H]$,具有较高的化学活性,与染料发生氧化、还原、吸附、絮凝等作用。铁炭内电解法能明显地提高废水的 BOD/COD 值,增加印染废水的可生化性,因此作为生化工艺的预处理具有显著的优点^[13]。

2.3 氧化法

2.3.1 臭氧氧化法

臭氧具有极强的氧化性能,同时因其在拥有强氧化性的同时,可在水中短时间内自行分解,没有二次污染,可当作绿色氧化药剂。臭氧氧化法主要是通过臭氧分解过程中产生的羟基自由基与有机物反应,使发色基团中的不饱和键断裂,达到脱色和降解有机物的目的。臭氧对印染废水的 COD 去除率不高,而对色度的去除效果显著,因此可以把臭氧氧化法用在传统的混凝-生物法之后进行深度脱色处理^[14]。目前发展阶段,臭氧氧化法只能用于微量污染水的净化处理过程。

2.3.2 Fenton(芬顿)试剂氧化法

Fe^{2+} 与 H_2O_2 合称为 Fenton 试剂, H_2O_2 与 Fe^{2+} 反应产生强氧化性游离基 $HO\cdot$,使染料分子断键而脱色。在染料的脱色处理中, H_2O_2 是经常使用的氧化剂, H_2O_2 单独使用时氧化能力较弱,当与 Fe^{2+} 共存时,氧化能力增强,而且由于 Fe^{2+} 兼有混凝作用,因此 Fenton 试剂对废水中染料的去除是非常有效的。崔淑兰等利用 Fenton 试剂处理印染废水,可使硝基酚类、萘醌类印染废水色度脱除率达 99% 以上^[15]。

2.3.3 湿式催化氧化法(WCAO)

湿式空气氧化法(WAO)是从 20 世纪 50 年代

发展起来的一种适用于处理高浓度、有毒有害、生物难降解废水的高级氧化技术^[16]。由于 WAO 技术需要在高温、高压下进行,因此设备费用高,反应条件苛刻,限制了其应用。湿式催化氧化法通过加入催化剂降低反应活化能,使反应能在更加温和的条件下短时间完成,是对传统 WAO 技术的改进。杜鸿章等研制了具有高氧化活性的含贵金属-稀土金属双活性组分催化剂,对染料废水进行 WCAO 处理,结果表明, COD_{Cr} 和色度去除率分别达到 95.4% 和 98.2%,处理后的废水可生化性有所提高,可进一步用生化法降解排放^[17]。

2.3.4 光催化氧化法

光催化氧化法是利用光照下产生的能量,促使催化剂或氧化物的能级发生跃迁,而由此产生的自由基或空轨道具有强氧化性,可以与废水中的有机污染物发生氧化还原反应进而达到去除污染物的目的。目前常用的方法主要有 TiO₂-UV 法, H₂O₂-UV 法, O₃-UV 法等。秦玉春等对印染废水进行了光催化氧化实验,结果表明,在高压汞灯照射下, COD 去除率最高可达 70.0%,色度去除率达 90.8%,通入氧气有利于有机物的去除^[18]。该法具有高自动化、占地少、无三次污染等特点。

2.4 电化学法

电化学法实质上是直接或间接地利用电解作用,把水中的污染物质去除或把有毒物质转化为无毒或低毒物质。陈武等进行了三维电极电化学方法处理印染废水实验, COD 去除率达 74.7%,色度去除率达 93.3%^[19]。许佩瑶等用电解-内电解法复合处理印染废水,两者之间有较强的协同作用,可缩短处理时间,降低能耗, COD 去除率达到 83%,色度去除率达到 88% 左右,出水基本无色,达到国家废水排放标准^[20]。该法运行、管理简单, COD 去除率高,脱色效果好。目前的研究主要集中在电极材料的筛选及电催化氧化过程的控制技术上。

3 生物处理法

其是利用微生物酶氧化或还原有机物分子,通过一系列氧化、还原、水解、化合等生命活动,最终将废水中有机物降解成简单无机物或转化为各种营养物及原生质。常用的印染废水生物处理方法有好氧处理、厌氧处理和厌氧-好氧组合处理法。

好氧处理是在有氧条件下,利用好氧微生物的作用来去除废水中的有机物,主要以传统的活性污泥法、生物接触氧化法和塔式生物滤池法为主。采用好氧处理法能获得较好的 BOD 处理效果,但

COD、色度去除率不理想,尤其是 PVA 等化学浆料、表面活性剂、溶剂的广泛应用,使出水水质难以达到排放标准。

厌氧处理不仅可用于处理高浓度有机废水,也可用于处理中、低浓度有机废水,对染料中的偶氮基、蒽醌基和三苯甲烷基均可降解,但还不能完全分解一些活性染料的中间体,如致癌的芳香胺等。由于厌氧处理的出水水质往往达不到排放标准,因而单纯使用厌氧处理法的处理工艺较少,通常与好氧生物法串联使用。

厌氧-好氧处理工艺能在一定程度上弥补好氧工艺的不足。难降解染料分子及其助剂在厌氧菌的作用下水解、酸化而分解成小分子有机物,接着被好氧菌分解为无机小分子。杨虹等比较了厌氧预处理-好氧联用工艺和单独好氧工艺处理印染废水的特点,发现染料脱色主要发生在厌氧阶段,经过厌氧处理, BOD/COD 值从 0.15 提高到 0.37^[21]。

4 结 语

通过对各种印染废水处理技术的分析比较可知,它们从经济性、技术性、实用性方面都各存在一定的缺陷。物理和化学处理法应用范围狭窄,并且运行费用较高。而生物处理法具有运行成本低,处理效果较为稳定等优点,但存在色度和 COD 脱除效率不高且反应时间长的缺点。因此,应根据印染废水特性,按照具体要求和条件,开发集成不同处理方法的组合工艺技术,使处理效率不断提高,并有效降低处理成本,使印染废水对环境的危害越来越小。

参考文献:

- [1] 周红,林海,丁浩,等. 印染废水处理技术的研究现状与展望[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, 59(1): 60-62.
- [2] 马志毅,张国洪. 处理印染废水专用活性炭的研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(3): 328-333.
- [3] 宋光溥,蒋志贤. 阳离子交换纤维对阳离子染料的脱色[J]. 水处理技术, 1989, 15(4): 234.
- [4] 彭书传. 硅藻土复合净水剂处理印染废水[J]. 环境科学与技术, 1998, (1): 24.
- [5] 王金梅,王庆生,刘长占,等. 粉煤灰的改性及吸附作用的研究[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(1): 44-47.
- [6] 吴开芬. 用超滤法处理靛蓝废水[J]. 环境科学进展, 1998, (6): 124-127.
- [7] 刘梅红. 纳滤膜技术处理印染废水试验研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 42-44.
- [8] SIHVONE M, JARVENPANA E. Advances in supercritical carbon dioxide technologies[J]. Trends in Food Science & Technology, 1999, (10): 217-222.
- [9] 陶媛,胡棋昊,王黎明,等. 超声技术降解染料废水的实验研

- 究[J]. 高电压技术, 2002, 28(12): 47-56.
- [10] GEROFF N, LUTZ W. Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources[J]. Radiation Physical Chemistry, 1985, 25(1): 21-26.
- [11] 江芳, 韩永忠. 高梯度磁分离技术在废水处理中的应用[J]. 污染防治技术, 2002, 15(3): 17-19.
- [12] 汪学英, 曾小君, 郑 祺. 新型脱色絮凝剂(KD-800)处理印染废水的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(3): 189-192.
- [13] 赵宜江, 张 艳, 嵇 鸣, 等. 印染废水吸附脱色技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2000, 26(6): 315-319.
- [14] 卢宁川, 府灵敏. 臭氧处理印染废水的方法研究[J]. 江苏环境科技, 2002, 15(2): 1-2.
- [15] 崔淑兰, 王峰云. 铁屑双氧水氧化法处理染料废水[J]. 环境保护, 1990, (12): 10-11.
- [16] HAMOUDI S, LARACH F, SAYARI A. Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: Degradation profile and catalyst behaviour[J]. Catalysis, 1988, 177: 247-258.
- [17] 杜鸿章, 戴锡海, 王 斌, 等. 催化湿式氧化处理碱渣废水的研究[J]. 环境工程, 2001, 19(1): 13-15.
- [18] 秦玉春, 王海涛, 吴凤清, 等. TiO₂ 纳米晶材料光催化降解印染废水的研究[J]. 东北电力学院学报, 2002, 22(4): 45-47.
- [19] 陈 武, 杨昌柱, 梅 平, 等. 三维电极化学方法处理印染废水实验研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(8): 43-45.
- [20] 许佩瑶, 王淑娜, 王德洪. 高浓度印染废水的电解-内电解复合处理[J]. 印染, 2004, (8): 26-28.
- [21] 杨 虹, 李道棠, 朱章玉. 不完全厌氧-好氧反应器处理印染废水的研究[J]. 上海环境科学, 1998, 17(12): 31-32.

(上接第 164 页)

产品的附加值; 第四, 采取积极措施加强行业协调, 严格抵制那些没有任何技术进步而单靠削弱质量保障来进行恶性降价竞争的行为。相信在不久的将来, 中国必能真正成为药品生产和贸易强国, “中国制造”的原料药必将以其优质走在世界制药行业的前列。

参考文献:

- [1] 陈 娜, 冯国忠. 印度非专利药发展模式对我国制药业的启示[J]. 食品与药品, 2006, 8(5): 20-22.
- [2] 顾丽萍, 杨潇潇. 我国化学原料药的出口前景与对策[J]. 上海医药, 2004, 25(1): 15-17.
- [3] 马爱霞, 韩 健. 我国原料药出口状况简析[J]. 昆明理工大学学报, 2004, 4(4): 1-4.
- [4] 刘 征, 苏惠存, 程真真, 等. 美国食品与药品管理局(FDA)简介[J]. 寄生虫病与感染性疾病, 2005, 3(3): 138-139.
- [5] 温艳华. 原料药 USP 认证与 FDA 认证区别探讨[J]. 医药工程设计, 2007, 28(4): 33-35.
- [6] 周海钧. 药品注册的国际技术要求[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [7] 冯忠武. 我国兽药行业的发展现状及展望[J]. 中国兽药杂志, 2004, 38(3): 1-6.
- [8] 孔凡忠. 实施药品 GMP 中几个问题的探讨[J]. 中国药事, 2006, 20(9): 561-562.
- [9] 翟铁伟, 韩志伟. 通过美国 FDA 检查我国化学原料药企业的出路[J]. 国际医药卫生导报, 2003, (21): 107-109.
- [10] 郝运杰. 接受 FDA 检查的几点体会[J]. 中国药事, 2002, 16(12): 745-747.
- [11] 陈素红. 中国-印度两国制药业对比分析[J]. 中国药业, 2003, 12(4): 25-26.
- [12] 夏金彪. 国际制药分工给中国药企走出去以新机遇[N]. 中国经济时报, 2006-09-07(2).
- [13] 凌 蕊. 给印度模式添加中国颜色[N]. 中国医药报, 2007-07-23(3).
- [14] 于荣富. 快速发展的印度医药工业[J]. 国际医药卫生导报, 2003, (1): 112-114.
- [15] 王少礼. 印度医药产业的发展及对我们的启示[J]. 上海医药, 2005, 26(8): 343-344.
- [16] 易红焱, 赖俊星. 我国原料药参与国际竞争态势简析[J]. 上海医药, 2003, 24(10): 439-442.
- [17] 唐 玲, 邱家学. 我国非专利药生产企业 SWOT 分析及战略选择[J]. 上海医药, 2005, 26(7): 298-300.
- [18] 徐 蓉, 邵 蓉. 印度药业崛起带给我们的启示[J]. 首都医药, 2003, 10(12): 48-50.
- [19] 姜典才, 林朝霞, 张 洁, 等. 对我国 GMP 发展的几点思考[J]. 中国药事, 2006, 20(4): 244-245.
- [20] 刘忠兴, 侯宝亮. 确保 GMP 制度有效执行的思考[J]. 首都医药, 2007, 14(6): 11-12.
- [21] 燕健增. 药品 GMP 实践中若干问题的讨论[J]. 中国药事, 2006, 20(4): 246-248.
- [22] 高鸿慈. 关于药品 GMP 几个问题的讨论[J]. 中国药事, 2005, 19(1): 55-56.
- [23] 陈广龙. 药品生产实施 GMP 存在的问题及探讨[J]. 中国药事, 2005, 19(1): 53-54.
- [24] 庞健辉. 国际 GMP 认证中一些需要注意的问题[J]. 中药材, 2005, 28(7): 621-623.
- [25] 肖江宜. 药品 GMP 认证现场检查中常见的一些问题[J]. 中国新药杂志, 2003, 12(5): 323-325.
- [26] 胡廷熹. 国际药事法规[M]. 南京: 中国药科大学出版社, 2003.
- [27] 侯 钰, 李小云. 近年畅销商标名药物的数据分析与市场预测[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(4): 32-38.
- [28] 李 伟, 刘海峰, 靳 红. “药物研究开发知识库”的建立[J]. 河北科技大学学报, 2002, 23(4): 38-41.
- [29] 封春菲. 中国药品市场的需求实证分析[J]. 河北科技大学学报, 2007, 28(1): 70-73.