

染料废水处理技术综述

丁绍兰,李郑坤,王 睿

(陕西科技大学资源与环境学院 陕西 西安 710021)

摘要 综述染料废水的常见处理方法,包括絮凝法、吸附法、电化学法、氧化法(化学氧化、光催化法、微波协同法)、生物法以及膜法等,分别介绍了各种处理方法的研究、应用及可能的发展。

关键词 染料废水;污水处理;吸附法;电化学法;氧化法

中图分类号 X703 **文献标识码** B **文章编号** 1004-693X(2010)03-0073-06

Summary of treatment of dyestuff wastewater

DING Shao-lan, LI Zheng-kun, WANG Rui

(College of Resources and Environment, Shanxi University of Science and Technology, Xian 710021, China)

Abstract: Several kinds of common treatments for dyestuff wastewater, including flocculation, absorption, electrochemical processes, oxidation processes (the chemical oxidation, photochemical catalysis, and microwave-assisted methods), biological treatment, and membrane filtration, were summarized. Research, application, and possible further development of each treatment are described individually.

Key words: dyestuff wastewater; wastewater treatment; absorption; electrochemical process; oxidation process

染料废水主要包括染料生产废水和印染工业废水。目前,染料主要是以芳烃和杂环化合物为母体,并带有显色基团和极性基团,结构日趋复杂,性能也越来越稳定,这给印染废水的处理带来了更大困难。染料废水具有组分复杂、色度高、COD 和 BOD 浓度高、悬浮物多、水质及水量变化大、难降解物质多等特点,是较难处理的工业废水之一。染料废水的处理方法主要包括生物氧化法、氧化法(化学氧化、光催化法、微波协同法)、吸附法、混凝法和电化学法等。下面,将对各种处理方法进行归纳总结。

1 絮凝法

1.1 絮凝法的研究进展及问题

絮凝剂主要分为有机絮凝剂、无机类絮凝剂和生物絮凝剂。低分子无机絮凝剂主要有无机盐类(如:硫酸铝、氯化铝、硫酸铁、硫酸亚铁、氯化铁、硫酸镁、氯化锌等)、酸碱类(如:碳酸钠、石灰、氢氧化钠、硫酸、盐酸)、金属电解产物(如:氢氧化铁、氢氧

化铝)、固体细粉(如:高岭土、膨润土、酸性白土)。无机高分子絮凝剂分为阳离子型(如:聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合硫酸铁)和阴离子型(如:活化硅酸)。有机絮凝剂主要分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性絮凝剂。常用的阴离子絮凝剂有阴离子聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、硬脂酸钠等。阳离子絮凝剂主要有阳离子聚丙烯酰胺、烷基三甲基氯化铵等。非离子絮凝剂主要有非离子型聚丙烯酰胺、淀粉等。两性有机絮凝剂主要是动物胶和一些蛋白质等。生物絮凝剂主要是指微生物絮凝剂,培养具有絮凝性能的菌株用作絮凝剂^[1]。

目前研究方向主要集中在对各种絮凝剂的处理效果上。另一个研究方向是对其进行改性,或者使用复合絮凝剂,从而使其更适合于处理染料废水。例如,改性凹凸土、阳离子型 PAM/PAC 复合絮凝剂,都是有效的改性、复合絮凝剂^[2-3]。

对于新型絮凝剂的开发,也是这方面工作的热点。例如,对壳聚糖的研究就受到了广泛关注。羧

甲基壳聚糖(CMCTS)由壳聚糖经过醚化反应制得,壳聚糖经过羧甲基化后,在水中有较好的水溶性,具有成膜、吸附、絮凝和螯合等性能,在废水深度处理中将会有广泛的应用。刘秉涛等^[4]的研究表明,CTMCTS兼有吸附、絮凝、杀菌多重功效,更适用于染料废水的深度处理。

絮凝法对废水中的悬浮物质有较好的处理效果,但具有成本高、用量大、二次污染重的缺点。因此,为了节约成本、减少污染,笔者认为在开发高效絮凝剂的同时,还应与别的处理工艺相结合,并且做好污泥处理方面的研究,减少二次污染。例如,可以将生物法或者高级氧化法与之相结合,找到一种清洁高效的处理工艺。

2 吸附法

吸附法以其能够选择性地富集某些化合物的特性在废水处理领域有着特殊的地位,常用的吸附剂有活性炭、树脂和其他一些吸附材料,国外对吸附法处理染料废水进行了广泛而深入的研究^[5]。

2.1 活性炭吸附法

活性炭对去除水中溶解性有机物非常有效,但它再生比较困难,处理成本较高,因此应用面窄,一般可用于浓度较低的染料废水处理或深度处理。

在吸附机制方面的研究显示,中孔较多的活性炭易吸附染料分子,主要原因是中孔不仅对吸附有贡献,同时也为吸附质的扩散提供了宽敞的通道。这就启发研究人员可以考虑在活化方法上争取扩大微孔,使之可以容纳大分子^[6]。

生物活性炭吸附法是将吸附法和生化法综合起来的方法,该法中作为固定媒介的活性炭提高了微生物的活力,从而可以提高对染料废水的处理效果。对于那些可生化性相对较好的染料来说,活性炭的吸附作用,使微生物附着的活性炭表面染料浓度升高,提高了处理效果。而对那些难降解的染料分子,效果较好的原因可能仅仅在于生物附着造成活性炭孔分布向中孔集中,部分大孔中生长了微生物。当然要注意微生物的浓度,如果微生物浓度过高,将活性炭的孔道都堵住了,处理效果就会很差。该技术如果能够发展完善的话,不用组合工艺处理染料废水就可变为现实^[7]。

活性炭的再生是目前研究热点,国内已有详尽报道。较成熟的再生方法是高温热解,另外对于化学再生、溶剂溶解、生物降解、电化学再生、超临界流体萃取、微波或超声波辐射再生等多种技术也有相应研究。

吸附后活性炭与废水的完全分离和活性炭的多

次利用也是该法处理染料废水中的难点。Oliveira等^[8]将活性炭和磁性铁氧化物复合成一种磁性吸附剂,在不影响活性炭吸附容量的前提下,利用磁性方便地将活性炭从处理后的染料废水中分离出来。另外,在流化床中用 V_2O_5 作催化剂,活性炭作吸附剂,过氧化氢作氧化剂处理染料废水,在10 min的物理和化学反应的联合作用下,COD和色度的去除率可达到指标要求。该方法的优点是活性炭可以持续使用,不需要经常再生^[9]。

2.2 树脂吸附

20世纪后期,随着结构改良的离子交换树脂、吸附树脂和复合功能树脂的成功研制,树脂吸附法被广泛应用于化工废水的治理与资源化,但是在染料废水处理方面的研究和应用相对不是很多。有人针对染料废水合成出具有不同物理化学特性的树脂来处理该类废水,并取得了较好的处理效果。相对于活性炭来说,树脂吸附染料的机理研究尚不完善,但是在应用方面已经有一些阐述,在吸附热力学和动力学方面也有相应研究。

研究表明,微孔吸附树脂因其极低的吸附容量而不能满足处理染料废水的要求;没用功能基修饰的大孔吸附树脂虽然有合适的吸附容量,但是由于其对染料大分子的亲和力不够,只能对一些相对分子质量较小($M_r < 1000$)的染料分子吸附效果较好;强碱型的离子交换树脂对于染料分子的吸附容量很大,但是洗脱很困难;而弱碱型的离子交换树脂表现出良好的吸附和洗脱性能,吸附质量比可以达到230~900 mg/g,脱附也易于实现。所以,强碱型离子交换树脂是用于染料废水处理的研究热点之一^[10]。

2.3 其他吸附剂

天然矿物主要包括各种黏土、矿石、煤炭等,一般储量都比较丰富,我国炉渣、煤渣、粉煤灰等废物量也很多,成本更为低廉,因此这些无机吸附剂的应用前景比较广阔。Konduru等将泥煤、钢渣、膨润土、粉煤灰等无机吸附剂和活性炭对染料的吸附性能进行了比较。试验结果表明,钢渣、粉煤灰对酸性染料以及泥煤、膨润土对碱性染料的吸附效果可以和活性炭相媲美,而这4种吸附剂对分散染料的吸附效果都优于活性炭。这一结果为低成本的吸附剂走向工业化应用提供了科学依据^[5]。

研究人员希望找到一种高效、廉价的吸附剂。郝艳玲等^[11]对风化煤的处理效果进行了研究。风化煤中含有大量的再生腐殖酸及羧基、羟基、酚羟基、羰基等含氧活性基团,比表面积大,具有显著的吸附和离子交换功能。他们的实验结果表明,利用风化煤吸附剂处理染料废水,在碱性条件下经吸附

混凝后,废水的脱色及 COD_{Cr} 和 BOD_5 的去除效果均较好。而且我国风化煤资源丰富,处理成本也不高。

很多科学家对一些天然的原料和农业精制炭进行了进一步处理,并研究了这些物质的吸附行为,其中桉树皮、稻壳、竹子、麦秆、椰子壳、野草、木薯皮、花生壳、李子核、棕榈果等天然碳纤维经过处理后对染料都有很好的吸附效果。但是这些吸附剂吸附饱和后如何处置是有待解决的难点,另外一些植物干燥后,植物内部的细胞结构形成空腔,可以用来吸附染料。生物内部的酶会促进这些染料的进一步分解,其中水葫芦的根、一些菌类、某种水棉属的绿藻等都可以这样利用^[5]。另外,也有人用活性污泥作为吸附剂去处理染料废水,也取得了良好的效果。

3 电化学法

电化学法无需或少量投加化学药剂,具有不产生二次污染、后处理简单、占地面积小和管理方便等优点,又被称作环境友好技术,是一种极具竞争力的废水处理方法,包括电氧化法、电凝聚法和电气浮法,以及微电解法等。鉴于电凝聚法、电气浮法处理染料废水已有文献报道,总结归纳如下^[12]。

3.1 电氧化法

有机污染物的电化学氧化既可通过电极与有机物之间的异相反应来实现,也可通过电极上产生强氧化性物质,如 ClO^- 和 Fenton 试剂,在体相对有机物进行均相氧化来实现。前者称为直接电氧化(direct electrooxidation),后者称为间接电氧化(indirect electrooxidation)。

染料的直接电氧化难易程度由施加在工作电极上的电位大小决定,而反应速率在一定程度上由流过电极表面的电流决定。但若阳极施加电位过高,则会有析氧反应的竞争,导致电流效率 CE 较低。因此,寻找具有高析氧的电位电极一直是电氧化法处理有机物研究的工作重点^[13]。申哲民等^[14]采用电沉积法制备 PbO_2 电极及其复合电极($\text{F PbO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi PbO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{Ag Bi PbO}_2/\text{Ti}$ 和 $\text{Co Bi PbO}_2/\text{Ti}$ 电极),并对含酸性红 B 的模拟染料废水进行处理,发现 $\text{Co Bi PbO}_2/\text{Ti}$ 其析氧电位高达 2.1V(参比电极为汞和硫酸亚汞电极),且兼有较高的催化效果和较长的使用寿命。

Chen 等^[15]利用制得的硼掺杂金刚石(Boron doped diamond, BDD)涂层电极 Ti/BDD 对酸性橙 II 及另外 16 种活性染料进行处理,证明该电极具有较高的电化学稳定性和催化性能。除此之外,提高电极的比表面积,即增加电极的电化学活性位也是提高电流效率的有效手段。为此,一系列具有高比表面积的新型三维炭材料电极,如颗粒活性炭(GAC)、石

墨颗粒和活性炭纤维(ACF)等被引入染料废水电氧化处理研究中。这些试验证实,应用这些三维电极电化学反应染料溶液,可取得较好的处理效果。贾金平等^[16]发现,应用活性炭纤维处理效果远远好于化学絮凝法,可与 Fenton 试剂氧化法对模拟染料废水处理效果媲美。且相对于 Fenton 试剂而言,受染料结构的限制不大,对各种染料的脱色率都很高,适应性较广。另外,他们也发现三维电极法比平板电极法节能可达 70% 以上,并且电解效果越好的染料,采用三维电极法电解节能效果越明显^[12]。

染料废水的间接电氧化脱色是利用电解产生的强氧化剂来氧化染料的。在含氯化物介质中,利用阳极析氯继而水解形成 ClO^- ,或电解生成 Fenton 试剂氧化染料分子,是染料废水间接电氧化常见的形式。当利用电化学氧化法处理含 Cl^- 染料废水,或使用含 Cl^- 的无机盐作支持电解质时,电解生成 ClO^- 在体相均相氧化染料作用明显,对溶液脱色起决定性作用,但对氧化产物进一步降解的能力不强。Tak-Hyun 等^[16]研究表明,当使用含 Cl^- 的絮凝剂进行印染工业废水电化学处理的前处理时,处理效果大大好于使用不含 Cl^- 的絮凝剂时的情况。一般溶液中, Cl^- 浓度或给定电流密度的增加可提高反应速率和处理效果,但当电流密度持续增加,传质过程的限制以及副反应的加强,将阻碍电氧化降解脱色反应速率和处理效果的提高,同时降低电流效率。

陈日耀等使用铁板作阳极,多孔炭作阴极,在阴极通以氧气或空气的情况下,进行了恒定电流电解产 Fenton 试剂,对酸性铬蓝或茜素红模拟废水和工业染料废水电氧化降解脱色的研究。试验结果表明,整个降解脱色过程包括两个步骤:首先是电生成 Fenton 试剂作用下的染料电化学氧化降解脱色;其次是反应过程中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 包裹大分子配合物的共沉积过程^[12]。

3.2 微电解法

铁屑内电解法是近年发展起来的一种有效废水处理方法,该方法利用铁屑中的铁和碳组分构成微小的原电池,以充入的污水为电解质,以电化学反应为主,对废水进行有效处理。内电解法利用废水中有些组分易被氧化,有些组分易被还原。在有导电介质存在时,电化学反应便会自发进行,同时兼有絮凝、吸附、共沉淀等综合作用的一种废水处理方法。

杨凤林等^[17]用自制的铁碳粒料对 6 大类 20 种染料溶液和 4 种实际染料废水进行脱色效率的研究,结果表明,脱色率可达 50% ~ 98%,废水的可生化性大大提高,大多数染料在偏酸性溶液中脱色效率较高。赵永才等^[18]在类似的试验中得到了类似的结果,并

与铁盐混凝法做了对比。结果证明,通过微电解-混凝处理后废水的 BOD/COD 由铁盐混凝法的 0.35 提高到 0.55。另外,李海英等^[19]还探讨了染料废水内电解脱色效率与染料结构的关系。研究结果表明,水溶性染料脱色效率高于不溶性染料。水溶性染料脱色难易次序依次为半菁型>偶氮型>金属络合型>三芳甲烷型>蒽醌型>酞菁型,溶性染料脱色难易次序依次为硝基二苯胺>硫化>偶氮>蒽醌型。

在设备改进方面,程正东^[20]采用铁粒滚动自磨法,一方面可以保持粒料表面新鲜,有效防止钝化和结块,从而充分发挥腐蚀反应活性;另一方面又可以提供一定量微细铁粉,并起到搅拌废水的作用。另外,加入助剂和催化剂内电解过程中,也可以提高处理效果。郝瑞霞等^[21]在内电解法进水和出水中投加一定量双氧水。研究表明,在内电解法进水中投加双氧水,BOD/COD 由处理前的 0.12 提高到 0.37,废水的可生化性显著提高,在内电解法出水中加入双氧水,BOD/COD 由处理前的 0.12 提高到 0.21。崔淑兰等^[22]也进行了类似的试验研究,结果同样表明,若在进水中加入 H_2O_2 可使废水可生化性得到显著改善。另外,微电解法与其他方法协同也是现在的研究热点。例如,光对污染物的去除有一定的效果。罗凡等^[23]研究了在紫外杀菌灯照射下,内电解法对活性艳红 X-3B 的脱色作用。结果表明,脱色率由无紫外光体系的 29.8% 提高到 42.3%,原因可能为三价铁与水中 HO^- 结合形成的铁羟基络合物,在紫外光照射后产生羟基自由基,破坏染料发色基团,从而使之脱色。在此脱色过程中,pH 是重要影响因素。

4 高级氧化法

在染料废水中加入氧化剂,可以将废水中的污染物直接氧化。常用的氧化剂有臭氧、Fenton 试剂、次氯酸等,这些都是强氧化剂,可以高效地处理污水,但是成本过高。为了达到氧化效果,还可以考虑利用超临界氧化技术,微波协同氧化技术,也可以利用光催化技术。

4.1 氧化剂氧化

目前,Fenton 试剂是研究热点。自从 1894 年法国科学家 Fenton 在研究中发现亚铁离子和过氧化氢在酸性条件下共存时具有强氧化性之后,以他的名字命名的 Fenton 试剂就被逐渐应用于精细化工、医药化工、医疗卫生等方面。印染废水中染料颜色来源于染料分子的共轭体系,即发色体。发色体是含有不饱和基团 $-N=N-$ 、 $>C=C<$ 、 $-N=O$ 、 $>C=O$ 、 $-NO_2$ 等的发色体系。 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在酸性条件

下生成的羟基自由基能够氧化打破共轭体系结构,使之变成无色的有机分子从而可以进一步矿化。作为一种高级氧化法,Fenton 法可被用于废水高级处理中,Fenton 试剂及其各种改进系统在废水处理中的应用可分为两个方面,一是单独作为一种处理方法氧化有机废水;二是与其他方法,如混凝沉降法、活性炭法、生物法、光催化法等联用^[24]。

Fenton 试剂在染料废水脱色处理过程中,除具有强氧化作用外(氧化电位高达 2.8V),还兼有混凝作用,因此其脱色效率和 COD 去除率较高。

叶招莲等^[25]研究表明,在 Fenton 反应过程中,并不是 Fe^{2+} 越多越好,因为 Fe^{2+} 过多会与 H_2O_2 发生氧化还原反应,消耗部分 H_2O_2 ,使效率急剧下降。 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的比值在 3~6 之间时,COD 降解率比较高。

徐向荣等^[26]选取了阳离子、直接、活性、酸性、还原和分散 6 类 18 种染料,使用 Fenton 试剂对这些染料进行脱色降解反应,当 $c(Fe^{2+}) = 5\text{ mmol/L}$, $c(H_2O_2) = 50\text{ mmol/L}$,染料质量浓度为 150 mg/L ,pH = 3 时,得到各染料降解结果如下:阳离子、直接、活性、酸性 4 类染料在 180min 内均完全脱色,脱色速度大于 TOC 去除的速度,并且色度去除率高于 TOC 的降低率,说明在此反应中,首先破坏染料分子中较弱发色基团,然后再破坏分子中其他键能较高的部位。分散和还原染料的脱色率和 TOC 去除率均很低,且其 TOC 去除率较色度去除率高,可能与这两种染料在水中溶解度较低有关。

另外,还有人将 Fenton 试剂与其他方法联用处理染料污水。例如,徐新华等^[27]针对活性染料染色废水进行有光和无光条件下的 Fenton 处理试验研究。结果证实,在光助条件下,COD 去除效果要比无光 Fenton 条件好。同时印染废水在光催化后进行生化处理能达到较好的处理效果,比仅进行生化处理效果要好,能使印染废水达标排放。另外,氧化法还可以与混凝法相结合,同样可以取得很好的处理效果,并且降低了处理成本。

4.2 光催化氧化

半导体材料(TiO_2 等)的外层具有特殊的电子结构,即具有较深的价带能级。当它们受到能量大于带隙能量的光照射时,处于价带上的电子就被激发到导带上,从而使导带上生成高活性电子,价带上生成带正电荷的空穴(h^+),产生的电子-空穴对在电场的作用下向颗粒外表面迁移,迁移到表面的电子具有很强的还原能力,可与氧气结合生成 $[O_2\cdot^-]$ 离子,而光生空穴具有极强的得电子能力,可将部分有机物直接氧化,也可将 OH^- 氧化成 $[·OH]$,而 $[·OH]$

也具有很强的氧化性。因此,这方面的研究也是处理染料废水的一个热点方向^[27]。

目前,对于二氧化钛光催化的影响因素,以及提高其处理效果的方法,还有对光催化反应器等方面的研究都有所进展。但是,还没有成熟的技术应用于染料处理。

4.3 微波协同氧化

微波电磁场能使极性分子产生极速旋转而产生热效应,同时改变体系的热力学函数,降低体系反应的活化能和分子的化学键强度。可以将合适的极性物质加入到染料废水中,利用它在微波中的热效应,氧化分解染料分子,达到处理的目的^[28]。

加入的试剂可以是极性的吸附剂,例如,作为固体物质的颗粒活性炭(GAC)或活性炭纤维(ACF)对微波有很强的吸收能力。研究表明^[29],微波辐射后GAC和ACF的烧蚀程度加深,GAC的孔隙直径增大,ACF纤维丝断头增多,纤维表面变得粗糙不平;吸附能力都有明显的提高。另外,处理效果提高的原因就是,微波所产生的热使有机物分解。洪光等^[30]采用微波诱导氧化工艺(MIOP)技术,以自制改性凹凸棒石黏土为催化剂,对雅格素蓝BF BR150%染料模拟废水进行了有效的处理。试验采用自制改性凹凸棒石黏土10g与50mL雅格素蓝BF BR150%水溶液(固液比为1:5)混合,微波功率500W辐照处理5min。在此工艺条件下,废水中雅格素蓝BF BR150%的脱色率达到83.12%。进一步研究表明,在微波辐射场中废水中的有机污染物在凹凸棒石表面通过吸附-氧化协同作用而被降解。

5 生物处理法

由于微生物具有来源广、易培养、繁殖快、对环境适应性强、易变异等特性,在生产上能较容易地采集菌种进行培养增殖,并在持定条件下进行驯化,使之适应有毒工业废水的水质条件,从而通过微生物的新陈代谢使有机物无机化,有毒物质无害化^[31]。加之微生物的生存条件温和,新陈代谢过程中不需高温高压,它是不需投加催化剂的催化反应,用生化法促使污染物的转化过程与一般化学法相比优越得多,其处理废水的费用低廉,运行管理较方便,所以生化处理是废水处理系统中重要的过程之一。目前,这种好氧生物处理法已广泛用作生活污水及工业有机废水的二级处理,其主要工艺技术分为活性污泥法、生物接触氧化法、缺氧水解-好氧生物处理法、生物转盘、塔式滤池。

刘兴旺等^[32]对模拟染料废水的厌氧生物处理进行了研究,模拟中温厌氧消化条件,处理模拟染料废

水,厌氧反应22h左右,保持污泥浓度在2~4g/L,可使废水色度和COD同时达到较好的去除效果,一般脱色率和COD去除率可分别达到90%和70%。

目前,对于生物法的改进主要有:多种生物反应器串联使用、絮凝法与生物法的联用、微波法与生物法的联用、水解酸化与生物法的联用,以及新型生物法的使用。主要目的都是减小生物法处理的负荷,提高废水的可生化性。钱进等^[33]研究了某小型染料化工厂采用铁曝气法→混凝沉淀→厌氧法→好氧法→水解酸化→接触氧化→混气浮工艺处理难降解的工业废水,指出了系统调试运行过程中遇到的问题及其相应的解决对策。经实践运行,出水水质达到GB 8978—1996的一级排放标准。彭晶等^[34],研究了水解酸化与好氧生物法对还原性染料的处理效果,结果表明,当染料废水的 $\rho(\text{COD}) < 1200 \text{ mg/L}$ 时,在水解反应器、酸化反应器和曝气池的水力停留时间(HRT)分别为60h、70h和60h的条件下,出水可以达到国家二级排放标准。酸化工艺虽然COD去除率低,甚至出现负去除率,但酸化后有机物更易于生物降解,加速了后续好氧处理工艺的进程。

6 膜 法

膜技术处理染料废水可将废水分离为浓缩液和透过液。其中浓缩液可用于染料回收,透过液也可回用于染料生产。这样做既可以实现废水的资源化,又不会造成水质污染,是清洁生产重要手段和途径。对于染料废水的处理报道,最适宜的膜是荷电超滤膜和纳滤膜。科学家对各种膜的处理效果都进行了研究,其研究结果可以参考相关文献^[35]。

膜技术处理染料废水的过程中,如果浓缩液中染料回收困难或回收价值较低,则可进入湿式空气氧化(WAO)、臭氧氧化等后续处理系统,以破坏染料分子共轭结构,在提高废水可生化性的同时去除大部分色度和部分COD。根据染料废水的具体特点,人们选择不同的组合处理工艺,以实现系统技术经济优化。

对于采用预处理/膜分离组合工艺来处理印染废水,具体工艺为:物理化学或生化等方法预处理-纳滤工艺。研究结果发现,纳滤膜NF-70对COD和电导率的截留率分别为100%和85%,得到的纳滤透过液可以回用。预处理目的是使经常规处理后的废水在进入膜分离装置之前,达到进水要求,具体指标如下: $\rho(\text{SS}) < 1 \text{ mg/L}$,SDI < 5,浊度(NTU) < 2。这样做可以确保膜分离装置的正常运行,延长膜分离装置的使用寿命。

7 展 望

染料废水的处理方法是当前研究的热点。除了对氧化、过滤等单一方法的研究,对于多种方法的联合使用的研究也成为热点。更重要的是,科学家们引进了大量的电、磁、光、热方法去处理难降解物质,大大拓宽了理论和技术范围。在传统的生物方法基础上的多学科交叉研究,将是解决染料废水处理难题的主要发展方向。笔者预见,很快会有高效、清洁、成本合理的处理技术问世。另一方面,染料的清洁生产和清洁使用也是研究的重要方向,把研究重点从末端治理转移到防治污染上来,这需要对生产工艺、过程管理等方面进行更深入的研究。

参考文献:

- [1] 祁鲁梁,李永存,杨小莉.水处理药剂及材料实用手册[M].北京:中国石化出版社,2000:3-23.
- [2] 洪光,王鹏,张国宇,等.改性凹凸土微波诱导氧化处理染料废水的实验研究[J].微波学报,2005(1):61.
- [3] 霍宇凝,王静华,袁虹,等.阳离子型PAM/PAC复合絮凝剂对活性染料废水的脱色作用[J].精细化工,2005(7):540-542.
- [4] 刘秉涛,姜安玺.羧甲基壳聚糖处理染料废水的正交试验研究[J].工业水处理,2005(2):24-26.
- [5] 陆朝阳,沈莉莉,张全兴.吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展[J].工业水处理,2004(3):12-16.
- [6] HU Zhong-hua, SRINIVASAN M P, NI Ya-ming. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons[J]. Carbon, 2001, 39(6): 877-886.
- [7] WALKER G M, WEATHERLEY L R. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors[J]. Chemical Engineering Journal, 1999, 75(3): 201-206.
- [8] OLIVEIRA L C A, RIOS R V R A, FABRIS J D, et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. Carbon, 2002, 40(12): 2177-2183.
- [9] LIN S H, LAI C L. Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon[J]. Environment International, 1999, 25(4): 497-504.
- [10] KARCHER S, KORN MÜLLER A, JEKEL M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes[J]. Dyes and Pigments, 2001, 51(2-3): 111-125.
- [11] 郝艳玲,范福海,司长庚,等.风化煤处理染料废水的实验研究[J].化学工程师,2005(2):46-47.
- [12] 王斌,管玉江,杨卫身.电氧化还原法处理染料废水的研究进展[J].印染,2005(11):45-49.
- [13] 杨辉,卢文庆.应用电化学[M].北京:科学出版社,2001:23.
- [14] 申哲民,雷阳明,贾金平,等. PbO_2 电极氧化有机废水的研究[J].高校化学工程学报,2004,18(1):105-108.
- [15] CHEN Xue-ming, CHEN Gou-hua, YUE P L. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 995-1001.
- [16] TAK-HYUN K, CHULHWAN P, EUNG-Bai S, et al. Effects of Cl-based chemical coagulants on electrochemical oxidation of textile wastewater[J]. Desalination, 2003, 155: 59-65.
- [17] 杨凤林,全雯,杜慧玲,等.利用铁碳粒料脱除染料废水中的色度[J].环境工程,1992,10(6):1-5.
- [18] 赵永才,孙又山,王玉树.微电解法脱除水溶性染料废水色度的研究[J].污染防治技术,1994,7(4):20-22.
- [19] 李海英,石宝龙,柳荣展.染料废水内电解脱色效率与染料结构的关系[J].青岛大学学报:工程技术版,1999,14(1):21-24.
- [20] 程正东.连续处理酸性沉钨废水的研究[J].环境工程,1994,12(4):6-9.
- [21] 郝瑞霞,程水源.铁屑过滤+ H_2O_2 预处理难降解染料废水的研究[J].环境污染治理技术与设备,1994,4(4):15-17.
- [22] 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.
- [23] 罗凡,叶南圣,吴峰,等.还原铁粉/紫外光体系对活性艳红X-3B溶液的脱色[J].环境污染与防治,1999,21(5):1-4.
- [24] 相欣奕,郑怀礼. Fenton 反应处理染料废水研究进展[J].重庆建筑大学学报,2004,8:126-130.
- [25] 叶招莲,陈育红.催化氧化处理酸性染料废水[J].上海化工,2001(23):4-5,15.
- [26] 徐向荣,王文华,李华斌. Fenton 试剂与染料溶液的反应[J].环境科学,1999(3):72-74.
- [27] 徐新华,陈调庆,杨雪涛.活性染料染色废水的光助 Fenton 处理试验研究[J].环境防治技术,1999,12(4):228-230.
- [28] 赵莹. TiO_2 在处理染料废水中的应用[J].染料与染色,2005(10):49-53.
- [29] 傅敏,丁培道,李仁炳,等.微波辐射处理亚甲基蓝染料废水的实验研究[J].水处理技术,2005(1):1.
- [30] 洪光,王鹏,张国宇,等.改性凹凸土微波诱导氧化处理染料废水的实验研究[J].微波学报,2005(1):61.
- [31] 杨东虎,阚振荣,王丽,等.染料脱色细菌的筛选及脱色条件的研究[J].河北大学学报:自然科学版,2003,23(1):68-72.
- [32] 刘兴旺,戴友芝.厌氧生物法处理活性染料废水的研究[J].湘潭大学自然科学学报,2005,27(2):116-119.
- [33] 钱进,宋乐平,张大鹏,等.多单元串联处理某小型化工染料废水[J].合肥工业大学学报,2005(6):651-654.
- [34] 彭晶,王爱杰,任南琪,等.水解-酸化-好氧工艺处理还原性染料废水的中试研究[J].哈尔滨工业大学学报,2005(6):35-37.
- [35] 耿锋,戴海平.膜法染料废水处理及膜污染的防治[J].染整技术,2005(8):26-27.

(收稿日期:2008-12-17 编辑:高渭文)