第 14 卷 第 2 期　　武 汉 科 技 学 院 学 报　　Vo1. 14 No. 2
2001 年 6 月　　JOURNAL OF WUHAN INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　　Jun. 2001

棉针织物染色废水光化学脱色及回用技术研究*

黎 谦　　曾庆福　阮新潮

(武汉科技学院环境与化学工程系 武汉 430073)　(武汉科技学院环境科学研究所 武汉 430073)

摘 要 在光催化氧化剂 DC - 1 存在条件下,利用光化学方法对某厂棉针织物生产活性染料染色废水进行处理,并考察了温度、光照时间、光照强度等因素的影响。结果表明,DC - 1/ UV 法切实可行,染色废水处理 COD 去除率可达 70 %以上,出水几乎无色。将处理后废水回用于染色后水洗、皂洗,效果与常规工艺无异。

关键词 印染废水 光催化氧化 脱色 回用

中图分类号 X 791

0 前言

针织物多为筒状织物,采用绳状松式工艺处理,其练漂、染色及部分整理工序均在同一台设备完成。针织物染色通常是在溢流染色机中进行的,因此针织物染色后为间歇式排水,该类染色废水具有成分复杂、水温高、颜色深、一次性排水水量大的特点。

棉针织物多采用活性染料染色,活性染料的母体染料中一般具有 1～3 个磺酸基作为水溶性基团,因此其水溶性强,其染色废水温度较高,色度较深,采用混凝的方法处理该类废水由于废水中残余染料难以随混凝剂沉降下来而效果不佳[1];生化处理设备则运行成本高,不仅菌种培养困难,而且对废水温度、pH 值要求高,故其处理效果不稳定,处理后废水色度难以达到国家规定的排放标准[2]。根据国内外的一些研究报道,光化学的方法干净、彻底、不产生二次污染,是一种极具发展前景的方法[3]。

利用光化学反应使染料废水脱色就是让氧化剂吸收光能而产生强氧化性的自由基来诱导破坏染料分子的发色团,从而达到脱色降解的目的。采用这种技术进行印染废水脱色的报道很多,主要有 O_3/ UV、H_2O_2/ UV、TiO_2/ UV 和 TiO_2/ H_2O_2/ UV 四种方法,其中 O_3 和 H_2O_2 作为光催化氧化剂在 UV 的作用下能生成强氧化性的 ·OH 从而使印染废水脱色及降解;TiO_2 作为光催化剂,在光辐射下,其价带上会产生电子 —空穴(h^+)对,由于 h^+ 的强氧化性使 TiO_2 表面吸附的原本不吸收光的物质被活化、氧化而降解[4～9]。

结合光化学反应定律[10]及上述研究基础,在前期工作中,我们利用紫外光催化技术,在光敏剂 A 的助催化作用下,对分散染料废水进行处理,在催化效率和处理效果方面取得了一定进展[11]。现针对活性染料分子结构中含活性基,即含均三嗪类卤代杂环及乙烯砜类结构[12]

* 收稿日期:2001 - 04 - 21
作者简介:黎 谦,女,(1976 -),研究生在读;研究方向:水污染处理。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

而具有反应性这一特点,我们研制出一种光催化氧化剂 DC - 1,在废水中加入一定量该光催化氧化剂 DC - 1,结合一定能量的光照射,使其产生的强氧化性基团与活性基反应,缩短染料结构中的共轭体系,并进一步摧毁该共轭体系,也即破坏发色团,使之减少对可见光部分的吸收,同时还被逐步氧化为无机物,最终生成 CO_2、H_2O 及其它离子如 NO_3^-、SO_4^{2-} 等[13]。在实验室工作中,我们获得了大量的一手数据,其结果是理想的,因此我们应用这种方法处理某厂的棉针织物活性染料染色废水,取得了令人满意的效果,其出水各项指标均达到了国家一级排放标准,出水近乎无色。

本着实现无废工艺生产的目的,我们尝试将处理后的水直接排入染色机,用于染色后布的水洗、皂洗,以实现用水的闭路循环,即通过回用技术来减少废水的排放,达到污水的资源化[14]。通过实验室及工厂实验,测试所得布样各项指标,并将之与常规工艺布样对比,结果良好。

1　试验内容及数据分析

1.1　试验设备

间歇式染色废水光化学集成化处理设备	武汉方元环境工程有限公司
UV1100 紫外可见分光光度计	北京瑞利分析仪器有限公司
TG328B 电光分析天平	上海天平仪器总厂
JH - 12 型 COD 恒温加热器	青岛崂山电子仪器总厂
PHS - 25 型酸度计	上海雷磁仪器厂

1.2　试验试剂及材料

硫酸亚铁铵、浓硫酸、浓盐酸、重铬酸钾、硫酸银、硫酸汞、氢氧化钠、邻菲罗啉、32^S 纯棉针织汗布、活性染料(艳红 X - 3B、橙 K - R、黄 X - R、翠蓝 KN - G、艳蓝 KN - R、黑 KN - B、紫 K - 3R,市售)

1.3　实验方法

1.3.1　染色废水处理实验

将一定量的实际生产染色废水排入贮水池,在一定温度下,通过污水泵打入间歇式染色废水光化学集成化处理设备,在加入一定量氧气和光催化氧化剂 DC - 1 的条件下,通过紫外光进行光催化氧化处理,将处理后废水进行 COD、脱色率的测试。其工艺流程示意如下:

贮水池 →泵 →O_2 加入装置 →DC - 1 加入装置 →光化学反应器 →pH 在线控制仪 →回用或排放

1.3.2　处理后废水回用实验

将 32^S 纯棉漂白针织物每 2 g 应用不同染料染色,处方如下:

染料(对织物重 %)	2
硫酸钠(g/l)	20
碳酸钠(g/l)	10
浴比	1∶30

根据不同的染料型号分别在室温、60 ℃或 80 ℃下染色 30 min,40 ℃或 90 ℃下固色 30 min,将染好布样一分为二,分别用自来水和处理后废水水洗及由它们配制的皂洗液(皂粉 2 g/l)皂洗,水洗,烘干。对每组布样进行沾色牢度、摩擦牢度及色差的对比。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.4 COD_{Cr}去除率及脱色率的计算

(1) 采用重铬酸钾法测定印染废水光催化氧化降解前后的 COD_0 和 COD_1,依下式计算 COD 去除率

$$COD\ 去除率 = \frac{COD_0 - COD_1}{COD_0} \times 100\ \%$$

注:COD_{Cr}测定方法参照国标 GB11914 - 89

(2) 采用分光光度法测定处理液的吸光度,在 400 nm～700 nm 波长范围内测定的吸光度值选取 11 个点依下式求脱色率:

$$脱色率 = \frac{\sum A_0 - \sum A_1}{\sum A_0} \times 100\ \%$$

$\sum A_0$、$\sum A_1$ 分别为染料溶液处理前后在 11 个点上的吸光度值之和。

2 实验结果与讨论

2.1 染色废水处理实验

在实验室的前期工作中,我们对染料浓度、温度、pH 值、光照时间、光照强度进行了考察,得到一定的结果证明 DC - 1/UV 应用于活性染料脱色效果好,因此将该方法推广到工厂实践,对针织厂染色废水进行处理,根据实际情况,变化将对结果产生影响的条件,也得到了一定的结论。

针织印染设备均为间歇式,实验时该厂恰有大批量的深蓝色汗布需分批、分量的生产,其染色出水水质大体相同,因此我们对该批废水进行处理,试改变处理时的温度、光照时间及光照强度,得到了不同的处理效果。该深蓝色染色废水的主要成分有活性黑 KN - B、活性黄 M - 5R、活性红 M - 8B 及匀染剂、消泡剂等。

2.1.1 温度对 COD 去除率及脱色率的影响

固定光照时间及光照强度,在不同的温度下对废水进行处理,所得结果见图 1。

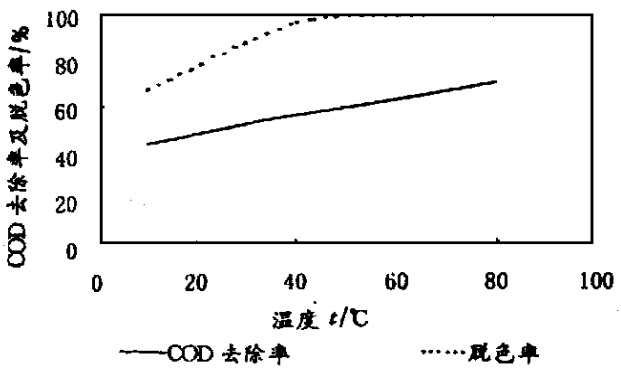


图 1 温度对 COD 去除率及脱色率的影响

从图 1 可以看出,随着温度的升高,COD 去除率升高,这主要是因为一方面升高温度,光催化氧化的反应速率随之提高;另一方面,温度的升高加速了消泡剂、匀染剂等表面活性剂的降

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

解,从而降低了 COD。而脱色率随温度的升高也呈上升趋势,其最高可达 99 %,说明温度的升高有助于活染料染色废水的脱色。

2.1.2　光照时间对 COD 去除率及脱色率的影响

在染色机排水温度约 40 ℃,一定的光照强度,不同的光照时间下实验,得出结果见图 2。

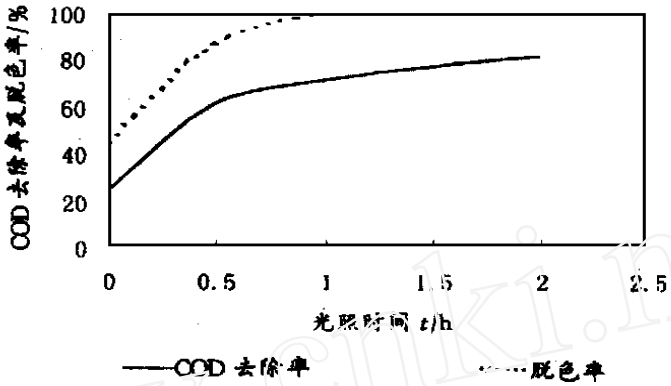


图 2　光照时间对 COD 去除率及脱色率的影响

从图 2 可以看到,随光照时间加长,COD 去除率及脱色率均增加,说明作用时间越长,光解反应越巩固和彻底。但随着时间的增加,COD 去除率的增加幅度放缓。因此光照时间取 0.5 h～1 h 较好。

2.1.3　光照强度对 COD 去除率及脱色率的影响

在染色机排水温度约 40 ℃,光照时间 1 h 的情况下,改变光照强度实验,结果如图 3。

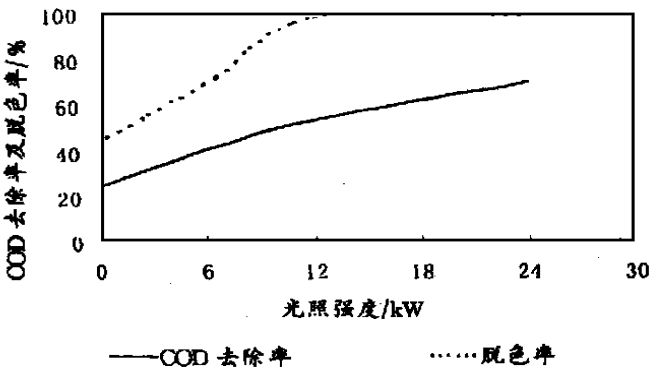


图 3　光照强度对 COD 去除率及脱色率的影响

从图 3 可以看出,一定范围内光照强度的增加有助于 COD 去除率及脱色率的增加,说明光催化氧化反应需要有一定的光强,光强大有助于反应的发生。

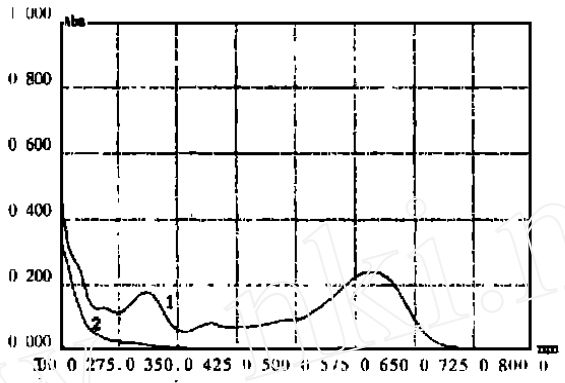
2.1.4　图谱分析

对处理前、后水样进行 UV - Vis 吸收光谱分析,见图 4。

从图 4 中可以看到,曲线 1 在可见光区有明显的特征吸收峰,说明染色废水中还有剩余染料的存在,它使废水具有了一定的颜色;曲线 2 较曲线 1 的最大吸收波长 λ_{max}向短波长方向移

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

动,即发生蓝移[15],说明原染色废水中染料分子的结构已被破坏。观察苯环的特征吸收带,曲线 2 在 256 nm 处不出现吸收峰,较曲线 1 在该处有吸收峰可以从一个方面说明染料的光解首先是从共轭体系遭到破坏开始的,而且还部分破坏了分子结构中的苯环和萘环。同时曲线 2 在可见光 380 nm～800 nm 区段几乎没有吸收,说明处理后的水已接近无色。



1 ——处理前水样紫外吸收　　2 ——处理后水样紫外吸收

图 4　UV - Vis 吸收谱图

2.1.5　将多次生产排出的实际染色废水(常为中温、拼混染料染色的染色废水,颜色多为红、黄、蓝色等)直接排入间歇式染色废水光化学集成化处理设备,用同样的方法进行处理,并经过测试,其平均进出水水质如表 1。

表 1　实际生产废水处理前后水质对比

	pH	COD_{Cr}	SS	色度	硫化物
进水	11.53	321	79.8	200	0.117
出水	6.58	37	63.4	2	0.002

注:色度单位为倍,其余指标单位为 mg/l。

由表 1 看出,出水 pH 值可达中性左右,出水几乎无色,而 COD、悬浮物 SS 及硫化物指标也可达国家一级排放标准。说明 DC - 1/UV 光催化氧化法用于印染废水处理效果好,实用可行。

2.2　回用实验结果

2.2.1　对漂白布用不同染料染色后分别用自来水及处理后废水水洗、皂洗,并进行牢度的测试及色差的比较,所得结果如表 2。

表 2　不同水水洗效果对比表

	艳红 X - 3B		橙 K - R		黄 X - R		翠蓝 KN - G		艳蓝 KN - R		黑 KN - B		紫 X - 3R	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
沾色牢度(级)	4	4.5	4.5	5	4.5	4.5	4.5	5	4.5	5	4.5	4.5	4.5	4.5
耐摩擦牢度(级)	4	4.5	4.5	4.5	4.5	5	4	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4	4
色差(级)	4～5		5		5		4.5		5		4.5		4	

注:1 ——自来水水洗样;2 ——处理后废水水洗样;所用染料均为活性染料。

从表 2 中可以看到 2 号样的沾色牢及耐摩擦牢度均较 1 号样好,说明处理后废水用于水

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

洗更有利于浮色的去除,而两种布样的色差均好于 4 级,说明外观颜色上基本已无较大的差别。

2.2.2　在工厂放样,用拼混染料染色,不同的水水洗,由于处理后废水带有一定的温度,约 30～40 ℃,用于水洗不仅容易洗去浮色,而且还能大量节约热能。经检测耐洗、耐摩擦牢度和色差均好于 4 级,说明处理后废水用于水洗对染料适用性广,各项技术指标理想,是一种切实可行的方法。

3　结论

综合上述实验结果,可得到以下的结论:

(1) 升高温度,染色废水的 COD 去除率及脱色率升高,80 ℃时,脱色率可以达到 99 %以上;

(2) 延长光照时间,对光催化氧化反应有促进作用,COD 去除率及脱色率随时间的延长而增加,从节约能源的角度考虑,光照时间采用 1 h 为好,

(3) 光照强度的增加有助于光解反应的发生,使 COD 去除率及脱色率均增大;

(4) 多次实验表明 DC - 1/ UV 法应用于染色废水处理效果好,清洁,出水均达国家排放标准;

(5) 经该方法处理后废水无氧化性,可用于染色后水洗,所得布样耐洗牢度、耐摩擦牢度均好于 4 级,与常规工艺所得布样色差大于 4 级,故是一种很好的污水资源化途径。

参　考　文　献

[1]仲跻国. 染料废水脱色刍议[J]. 污染防治技术,1994,7(3):50～52,56.

[2]张林生,蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保,2000,20(1):14～17.

[3]李　田. 化学氧化法的类型及研究进展[J]. 环境污染与防治,1993,15(1):32～34,31.

[4]Ayse Uygur. An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile waste waters[J]. JSDC, 1997,113(7/8):211～217.

[5]William S Hickman. Environmental aspects of textile processing[J]. JSDC,1993,109(1):32～37.

[6]王晓书,孔令仁. 光和 O_3 降解偶氮染料水溶液的研究[J]. 污染防治技术,1996,6(1/2):28～30.

[7]Yi qi Yang,David Travis Wyatt Ⅱ. Michael Bahorsky. Decolorization of Dyes Using UV/ H_2O_2 photochemical Oxidation [J]. Textile Chemist and Colorist. 1998,(4):27～35.

[8]Teruakl Hisanaga,Kenji Harada,Keiichi Tanaka. Photocatalytic degradation of organo chlorine compounds in suspender TiO_2[J]. Journal of photochemistry and photobiology,1990,(54):113～118.

[9]John J Porter,Shuzhong zhuang. Microfiltration of Anionic Dyes Using Titanium Dioxide Membranes on Porous Ceramic and Stainless Steel Tubes[J]. Textile Chemist and Colorist,1997,4:29～36.

[10]康锡惠、刘梅清. 光化学原理与应用[M]. 天津:天津大学出版社,1995. 1～5.

[11]张汉民、曾庆福、张佳冰等. 分散染料废水光催化脱色效果研究[J]. 适用技术市场,1997,(9):3～4,9.

[12]上海市纺织工业局《染料应用手册》编写组. 染料应用手册(第六分册,活性染料)[M]. 上海:纺织工业出版社,1985. 4～18.

[13]温东辉、祝万鹏. 高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J]. 环境科学,1993. 15(5). 88～91.

[14]张汉民、曾庆福. 印染行业无废工艺探讨[J]. 印染,1997,23(5):31～33.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[15]余仲建、李松兰、张殿坤编著. 现代有机分析[M]. 天津:天津科学技术出版社,1994. 312～330.

Studies on Photocatalystic Oxidative Decoloration and Reusing of Knitting Dyeing Wastewater

LI Qian ZENG Qingfu RUAN Xinchao

Abstract : Photocatalystic oxidative decoloration and reusing of knitting dyeing wastewater was investigated. The characteristics of reaction temperature, photo irradiation intensity and photo irradiation time were observed. There is indication that the method of DC - 1/ UV was realistic, COD removal was more than 70 %, the treated water was nearly colorless and would be reused for soap and wash after dyeing.

Keywords : dyeing wastewater; photo catalysis and oxidation; decoloration; reusing

(上接第 5 页)

参 考 文 献

[1]李素悦、朱景申. 抗过敏新药:盐酸曲普立啶[J]. 医药导报,1999,18(5):348～349.
[2]李素悦. 抗过敏新药曲普立啶的合成与质量检测方法研究[D]. 武汉:同济医科大学,1998.
[3]孙毓庆. 分析化学(下册)(第三版)[M]. 北京:人民卫生出版社,1993.
[4]朱景申. 药物分析[M]. 北京:中国医药科技出版社,2000.
[5]李素悦、朱景申. 高效液相色谱法测定盐酸曲普立啶纯度与含量的研究[J]. 同济医科大学学报,1999,28(6):525～527.

The Research on the Structure Confirmation of Triprolidine Hydrochloride by Spectrum Analyses

LI Suyue ZHU Jingshen

Abstract : The Chemical structure of Triprolidine Hydrochloride prepared by ourselves was confirmed by EA, IR, UV, ^{1}HNMR, ^{13}CNMR and MS. It has been proved that Triprolidine Hydrochloride prepared with new process had the same chemical structure as the standard reference.

Keywords : spectrum analyse; Triprolidine Hydrochloride; element analyse

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net