

【环境保护】

印染废水处理技术的研究现状与展望

周红¹, 林海¹, 丁浩², 邓雁希²

(1.北京科技大学环境工程系, 北京 100083; 2.中国地质大学, 北京 100083)

摘要:针对纺织印染工业排放的废水对环境造成的严重污染问题, 本文介绍了物理、化学和生物等方法对印染废水处理技术的研究现状, 并提出了未来的趋势。

关键词: 印染废水; 处理技术; 矿物材料

中图分类号: X788; TD985

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2007)01-0060-03

1 前言

根据国家环保总局对我国水环境污染现状的统计与调查^[1], 我国的江河、湖泊及近海流域已普遍受到不同程度的污染, 总体上呈现加重的趋势, 造成污染加重的主要因素是工业废水和生活污水。

纺织印染工业在生产过程中排放大量的废水和废渣会对环境产生污染, 其中以印染行业生产过程中排放的废水对环境的污染最为严重。据不完全统计, 全国印染废水每天排放量为 $(3\sim4)\times 10^6\text{m}^3$, 占全国工业废水总排放量的35%, 并以1%的速度逐年增长^[2]。排放的废水中含有纤维原料本身的夹带物, 以及加工过程使用的浆料、油剂、染料和化学助剂等, 具有生化需氧量高、色度高、pH值高、难生物降解、多变化的“三高一难一变”特点。

废水中残存的染料组分, 即使浓度很低, 排入水体也会造成水体透光率和水体中气体溶解度的降低, 会影响水中各种生物的生长, 从而破坏水体纯度和水生生物的食物链, 最终将导致水体生态系统的破坏。因此, 印染工业废水的脱色治理问题, 已成为当今国内外环境工程界急需解决的一大难题。

处理印染废水常用的方法大致分为三种^[3-5]: ①基于天然矿物质多孔材料吸附和膜分离技术的物理方法; ②基于胶体化学理论, 采用混凝手段的化学方法; ③利用微生物新陈代谢作用去除废水中的有机物的生物方法。

2 物理处理法

物理脱色法主要有吸附法、萃取法、膜分离法等。

在物理方法中吸附脱色用的最多, 即利用多孔性的固体介质, 将染料分子吸附在其表面, 从而达到脱色的效果。吸附剂包括再生吸附剂如活性炭、离子交换纤维和不可再生吸附剂如各种天然矿物(膨

润土、硅藻土)、工业废料(煤渣、粉煤灰)及天然废料(木炭、锯屑)等。这种方法是将活性炭、粘土等多孔物质的粉末或颗粒与废水混合, 或让废水通过其颗粒状物质组成的滤床, 使废水中的污染物质被吸附在多孔物质表面上或被过滤而除去。

Saito等^[6]用印度尼西亚稻草在 ZnCl_2 活化下制备活性炭, 再经过化学或加热处理得到表面改性的活性炭(SMAC), 室温条件下SMAC对废水中的染料吸附较好; McKay等^[7]研究发现活性炭对藏红T和一种碱性染料的单层吸附容量分别为3 910mg/g和1 240mg/g, 且染料的初始浓度、活性炭的粒径和搅拌速度对吸附效率有重要的影响。

膜分离技术是近几十年来发展起来的一类新型分离技术, 以选择透过性膜为分离介质, 在膜两侧加以某种推动力时, 原料侧的组分选择性的透过膜, 从而达到分离或提纯的目的。应用于染料废水的膜技术主要是超过滤、纳滤和反渗透。

Jiraratananon等^[8]用Nitto Denko公司生产的荷负电的ES20和LES90纳滤膜以及电中性纳滤膜NTR-729HR对活性染料的截留行为进行研究, ES20和LES90纳滤膜对染料的截留率都达到99%以上; NTR-729HR纳滤膜对染料和盐的截留率都低于荷负电的ES20和LES90膜。

萃取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, 从而净化废水。

3 化学处理法

印染废水脱色的化学方法主要有混凝法、氧化

收稿日期: 2006-09-28

作者简介: 周红, 女, 25岁, 在读硕士研究生, 研究方向: 生物化工。

法、还原法、电化学法等。

印染废水混凝脱色机理是以胶体化学的理论为基础的。混凝剂首先在水中发生水解、聚合等化学反应,生成的水解、聚合产物再与水中的胶粒发生静电中和、粒间架桥、粘附卷扫等作用生成粗大的絮凝体再经沉淀除去。

化学氧化法是一种有效的印染废水脱色方法,但如果氧化程度不足,染料分子的发色基团可能被破坏而脱色,但其中的COD未除尽;若将染料分子充分氧化,能量、药剂量消耗可能会过大,成本太高,所以氧化法一般与絮凝工艺相连。

杜桂荣等人^[9]运用Fenton试剂对含活性染料X-3B模拟废水进行混凝前的预处理。他们针对1000mL COD为60mg/L的X-3B模拟废水,调节pH值为3~4,以0.3mL30%过氧化氢和200mg硫酸亚铁组成Fenton试剂,进行氧化之后再进行混凝,此时模拟废水的脱色率和COD去除率均达到89%以上。研究表明,Fenton氧化法与混凝法两段工艺的连用,首先将以真溶液溶解态存在的染料分子降解为以悬浮态存在的小分子,此时混凝剂才能够有效地发挥作用。

光催化氧化法是利用某些物质在紫外光的作用下产生自由基,氧化染料分子而实现脱色。目前,已研究过的半导体光催化剂有TiO₂、CdS、Fe₂O₃、SnO₂、WO₃等。Gary A. Epling等^[10]采用纳米TiO₂与可见光诱导漂白8种类型的15种染料,分析得到这8种类型染料的脱色顺序:靛蓝染料>菲染料>三苯甲烷染料>偶氮染料>喹啉染料>口占吨染料>噻嗪染料>蒽醌染料。C. M. So等^[11]用光催化氧化降解普施安红MX-5B偶氮染料发现:紫外光光照80min即可使染料矿化90%。

还原法是使用铁屑,将含碳铁屑浸于电解质溶液中,形成了无数个微小的碳铁原电池,阴极产生的二价铁、氢氧根及新生态氢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。还原法最大的特点是能明显的提高废水的BOD/COD,增加了废水的可生化性,因此作为生化工艺的预处理具有明显的优点。

电化学法处理废水,实质上是直接或间接地利用电解作用,把水中的污染物去除或把有毒物质转化为无毒或低毒物质,其中内电解法最广泛的是铁屑炭法。

4 生物脱色法

生物法就是利用微生物的新陈代谢作用去除废

水中的有机物^[12]。常用的微生物处理方法有好氧处理、厌氧处理和好氧-厌氧处理。

好氧处理是在有氧条件下^[13],利用好氧微生物(包括兼性微生物)的作用来去除废水中的有机物。传统的活性污泥法,随着染料分子抗生物降解性能增强,可生化性变差,对染料废水的脱色能力下降。生物膜法使降解微生物细胞固定在填料上,微生物附着于填料生长、繁殖,在其上形成膜状生物污泥。与常规的活性污泥法相比,生物膜具有生物体积浓度大,存活世代长,微生物种类繁多等优点,尤其适于特种菌在废水体系中的投加使用。

厌氧-好氧处理工艺^[14]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。厌氧段的出水COD去除率大于60%,色度去除率80%~90%;经过好氧处理总COD去除率85%~90%,总色度去除率为96%左右。

安虎仁等^[15]利用厌氧-好氧工艺处理染料工业废水,在进水条件COD约为1200mg/L,色度500倍、厌氧段有机负荷(COD)<5.3kg/(m³·d)和水力停留时间6~12h,好氧段水力停留6.5h下,出水COD<200mg/L,色度<50倍;戚新^[16]开发了气浮-厌氧-好氧处理工艺,应用于规模为500m³/d的印染废水处理工程中,厌氧HRT为20h,兼氧好氧HRT为14h,进水为2883mg/L,经处理后气浮出水为1539mg/L,厌氧池出水为1192mg/L,好氧池出水为225.3mg/L,总去除率为92.2%。

随着环境工程技术的发展,流化床技术也应用于废水生物处理中。生物流化床具有BOD容积负荷高,处理效果好,占地少以及投资省等优点。传统的生物法对于废水中的COD和色度去除率都很低,国内外专家在寻求新型生物处理工艺、筛选高效脱色菌方面进行了大量研究。Willmott N J等^[17]分离的腐败谢瓦纳拉菌能够分离印染废水中95%的活性染料和蒽醌染料,在pH值为8,温度为35℃时效果达到最佳。Meehan C等^[18]筛选得到的偶氮还原芽孢杆菌能够在24h内脱掉98%的颜色。

染料是一种难降解的有机物,其生物降解过程需要多种酶共同参与。对于单株纯培养的菌种来说,一般只是将发色基团打开,中间产物如苯胺类致癌物质很难进一步降解,即使经过驯化和筛选,也难以在同一微生物体内产生高活性的多种酶^[19]。在共代谢比较活跃、生物降解及矿化程度都有增长的情况

下,混合菌群依靠系统中形成的微生物群落的协同作用,才有可能得到染料降解所需的多种酶,从而使染料的降解更完全,脱色更彻底。

早在1980年,国外就有人发现,从印染废水的活性污泥中分离出的仙人掌杆菌、球衣菌、节杆菌等菌株,混合后能够在缺氧条件下降解偶氮染料;Haug W等^[20]发现,微生物群落能够在厌氧条件下降解C.I.媒染黄3、C.I.酸性红等偶氮染料;Knapp JS等^[21]观察到混合厌氧菌能在2d内脱除85%的颜色;Rajaguru P等^[22]从印染废水中分离出4株菌进行混合培养,在处理系统中观察到橙G的最大降解速度为60.9mg/(L·d),直接红4BS为112.5mg/(L·d),刚果红为134.9mg/(L·d),而酰胺黑10B则达到571.3mg/(L·d)。

5 前景与展望

目前印染废水处理的主要发展方向是微生物方法与其他处理技术相结合。许多环境工程师正致力于筛选高效降解菌和构建基因工程菌,但是新开发的高效菌应用于废水处理,并不一定能够达到预期的强化效果。原因有多种:高效菌在处理系统中不能占优势地位;高效菌在代谢过程中优先作用易于降解的底物,目标降解物作用相对缓慢;废水组分复杂,如含有的无机盐等物质,可能存在抑制性基质,抑制其生长与代谢;还有环境因素,如废水的pH值和温度等因素,以上这些都可能影响处理效果。如何避免或减弱这些不利因素,将成为未来的研究重点。

[参考文献]

- [1] 沈东升,冯孝善,沈益民,等.我国印染废水处理技术的现状和发展趋势[J].环境污染与防治,1996,18(1):26-28.
- [2] 戴日成,曹建舞.印染废水水质特征及处理技术综述[J].给水排水,2000,6(10):65-67.
- [3] 余刚.染料废水物理化学脱色技术的现状与进展[J].环境科学,1994,15(4):75-79.
- [4] 川戴树桂.偶氮染料与其生物降解性关系研究进展[J].环境科学进展,1996,4(6):1-9.
- [5] 姜应和,等.印染废水的脱色处理方法[J].环境科学与技术,1998,(3):36-38.

(上接第59页)去除率影响因素的主次:pH值>振荡时间>用土量。

[参考文献]

- [1] 黄成颜.中国硅藻土及其应用[M].北京:科学出版社,1993:1-10.
- [2] 钱晓倩.国外硅藻土制品研究和发展趋势[J].材料科学与工程,1995,23(3):36-38.
- [3] 李兆龙.硅藻土在废水处理中的应用[J].上海环境科学,1993,

- [6] Saito Tetal. Adsorption of dyes by activated carbon (SMAC). MizuGijutsu,1988,9(2):16-21.
- [7] Mckay Getal. Absorbing dye wastewater with activated carbon [J]. Colorage,1988,73(10):35-36.
- [8] Jiratananon Ratana et al. Performance evaluation of nano filtration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt[J]. Desalination,2000,130(2):177-183.
- [9] 杜桂荣,孙占学,黄克玲,等.Fenton氧化-混凝法处理含活性染料废水的研究[J].华东地质学院学报,2002,25(4):305-307.
- [10] Epling GA, Lin C. Photoassisted bleaching of dyesutiliz TiO₂ and visible light[J]. Chemosphere,2002,46:561-57.
- [11] Cheng M Y, Yu J C, Wong P K. Degradation of azod procion red MX05B by photocatalytic oxidation[J]. Chemosphere,2002,46(6):905-912.
- [12] 许平.微生物在染料脱色中的应用及其机理[J].山东轻工业学院学报,2001,15(2):52-56.
- [13] 杨俊仕,李国欣.活性污泥-接触氧化法处理印染废水[J].环境工程,2003,21(2):21-22.
- [14] 袁洪志.厌氧-好氧并用厂工艺处理印染废水的研究[J].环境科学与技术,1998,83(4):39-41.
- [15] 安虎仁,等.厌氧过程在厌氧2好氧工艺处理染料工业废水中的作用[J].环境科学研究,1994,7(3):36-40.
- [16] 戚新.气浮2厌氧2好氧工艺处理高浓度印染废水[J].环境污染与防治,1997,19(1):16-19.
- [17] Willmott N J. The use of bacteria-polymer composites for the removal of color from reactive dye effluents[D]. UK University of Leeds.1997.
- [18] Meehan C,Bjourson A J. Paenibacillus azoreduceens sp.nov ,a sunthetic azo dye decolorizing bacterium from industrial wastewater[J].International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2001,51:1681-1685.
- [19] Wuhann K, Mechsner K, Kappeler T. Investigations on rate determining fators in the microbial reduction of azo dyes[J]. European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 1980,9:325-338.
- [20] Haug W, Schmidt A, Northmann B, Hempel D C, Stolz A. Kanckmuss, H-I Mineraliazation of the sulfonated azo dye Mordant Ywllowe 3 by a 6-aminonaphthalene-2sulfonate degrading bacterial consortium[J]. Applied and Environmental Microbiology,1991,57(11):3144-3149.
- [21] Knapp J S,Newby P S. The microbiologycal decolorization of an industrial effluent containing a diazo-linked chromophore [J]. Water Reseach,1995,29(7):1807-1809.
- [22] Rajaguru P.Kalaisclvi K,Palanival M,Subburam V. Biodegradation of azo dyes in a scquential anaerobic-aerobic system[J]. Apllied Microbioalogy and Biotechnology,2000,54:268-273.

12(4):37-39.

- [4] 淡辉明.重金属废水处理的现状与展望[J].环境科学与技术,1997,76(1):35-36.
- [5] 雷国元.重金属离子吸附剂的研究进展[J].国外金属矿选矿,2000,10:2-6.
- [6] 徐培良,等.重金属废水处理技术综述[J].水处理技术,1991,17(2):77.
- [7] 王泽民.硅藻土助滤剂在水过滤中的应用[J].工业水处理,2000,20(8):4-7.