

· 研究简报 ·

商用染色机湿式过氧化氢氧化法处理印染废水

孙道华, 胡月琳, 王海涛, 李清彪*

(厦门大学 化学化工学院, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 印染废水因水量大、色度高、碱性强、有机污染物含量高且成分复杂、含少量有毒物质等特点, 一直是国内外难处理的工业废水之一。以实验室研究成果为基础, 尝试采用商用染色机 CAS-85-4 气垫式筒子纱染色机作为反应器, 以湿式过氧化氢氧化法处理高浓度染液, 寻求适用于此类大型反应器的反应条件, 实现一机二用, 直接在线处理染色废液。结果表明, 较优的处理条件为: pH 值为 3 左右; 温度 130 °C; 反应时间为 180 min。在此条件下, 对于质量浓度为 0.5 g/L 的活性艳蓝染液, 色度去除率高于 99.7%, 化学需氧量(COD_{Cr})去除率为 89.46%, 均满足 GB 8978—88 一级标准。与分散染料相比, 活性染料更容易被氧化处理。

关键词: 印染废水; 湿式过氧化氢氧化法; 染色机

中图分类号: X 788

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)01-0144-05

印染行业是工业废水的排放大户, 据美国染料索引(Color Index), 商品染料已达数万种之多。全世界每年随废水排放到环境中的染料约 6 万 t^[1]。印染废水因水量大、色度高、碱性强、有机污染物含量高且成分复杂、含少量有毒物质等特点, 一直是国内外难处理的工业废水之一。尤其是近年来, 随着精细化工行业的发展, 染料的使用朝着抗光解、抗氧化和抗生物降解的方向发展, 导致印染废水对环境的污染也越来越严重^[2]。湿式氧化技术(wet air oxidation, WAO)以其反应速率快、处理范围广、无二次污染、占地面积小等优势已成为颇具吸引力的污水处理技术之一^[3-4]。Hao 等^[5]指出, 在合适的条件下, 湿式氧化反应可以氧化分解几乎所有的有毒废弃物, 分解率可达 90%~99%。当处理液的化学需氧量(COD_{Cr})值高于 20 000 mg/L 时, 反应过程可以维持自身的能耗, 无须添加其他的辅助燃料^[6]。但早在 1968 年, Bishop 等^[7]就已指出传统湿式氧化技术的主要缺陷在于: 1) 要求高氧压和高温; 2) 很难分解由有机物部分分解产生的 NH₃ 和低分子质量羧酸。为了节约整体设备投资, 促进湿式氧化技术的推广, 选择合适的氧化剂是研究人员探索的主要方向之一。除空气和氧气外, 所用的氧化剂还有 O₃、次氯酸盐及双氧水。其中, 双氧水因可有效地降低反应压力而具有广阔的应用前景^[8-10]。

湿式过氧化氢氧化法(wet peroxide oxidation,

WPO)即基于常温下的 Fenton 氧化原理, 不添加任何催化剂, 利用双氧水产生 ·OH 自由基, 从而激发氧化反应的进行^[11]。该法处理染料废水的主要优点包括: 1) 参加反应后的剩余物可以自行分解, 不留残余; 2) 与传统湿式氧化反应相比, 反应温度较低, 能耗小, 节约运行费用; 3) 其处理染料废水适应性强, 能够迅速氧化绝大部分有机物且氧化后的出水沉降性能良好, 可生化性提高; 4) 脱色效果明显, 且废水中的氯离子不会影响有机物的去除效果^[2, 12]。

从染色机的工作原理和结构特征来说, 染色机应该是灵活多变、织物适应范围广泛的染色设备。同时还有些其他的特殊用途: 如用于前处理中织物的煮练和漂白, 涤纶或涤棉混纺的碱减量处理, 彩虹染色及松式烘干和柔软处理等^[13]。考虑到染色机染色过程和 WPO 法处理印染废水的操作条件和工艺参数类似, 本文以实验室研究成果^[14-16]为基础, 尝试以商用染色机作为反应器, 用 WPO 法处理染色后的染液, 考察了若干因素对色度和 COD_{Cr} 的影响, 寻求适用于此类大型反应器的较优操作条件, 以期实现“一机二用”的设想, 达到直接在线处理染色废液的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 活性艳蓝(上海染料八厂), 活性黑(上海染料八厂), 活性黄(台湾永光化学公司), 活性红(台湾永光化学公司), 分散红(杭州吉华化工有限公司), 分散

收稿日期: 2011-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20076037)

* 通信作者: kelqb@xmu.edu.cn

黑(杭州吉华化工有限公司);双氧水,硫酸,氢氧化钠均为分析纯。

仪器:CTL-12 型化学需氧量测定仪(承德华通环保科技有限公司);深圳立信染整机械 CAS-85-4 气垫式筒子纱染色机(装置如图 1 所示),主要设计参数为:最高工作温度 140 °C,最大工作压力 6.47×10^5 Pa,主缸体积 1.08 m³,主缸表面积 6.07 m²。

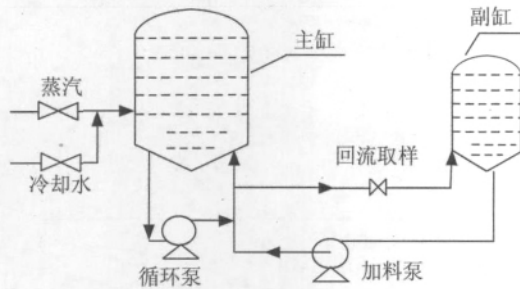


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the facility

1.2 实验方法

在主缸内注入一定量水,并回流 20 L 左右至副缸内,用于溶解染料.称取所需染料,倒入副缸中,搅拌 5 min.再加入所需的硫酸(或氢氧化钠),一起注入加盖的主缸中.室温下循环 5 min 后,取样,记为 0# 样.升温到预定温度后,加入 100%理论量的双氧水,反应开始计时,定时取样,记为 n# 样.取样前均需先排出管路中的残留液,每次取样量低于 500 mL.样品取出后立即置入冰水浴中,令其迅速降温.分别检测所取样品的色度和 COD_{Cr} 值^[17].

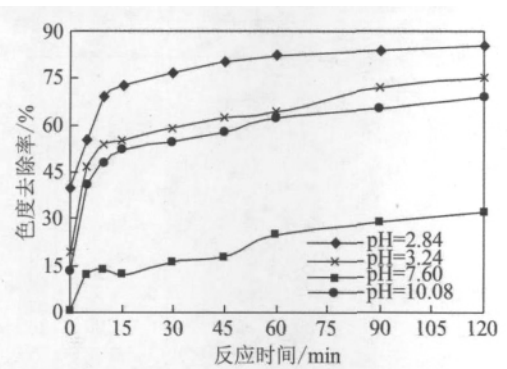
$$\text{色度去除率} = (1 - \text{色度 } S_{n\#} / \text{色度 } S_{0\#}) \times 100\%$$

$$\text{COD}_{\text{Cr}} \text{去除率} = (1 - \text{COD}_{\text{Cr}n\#} / \text{COD}_{\text{Cr}0\#}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 染液初始 pH 值

活性艳蓝染液的初始 pH 值对色度的去除效果如图 2 所示.从图可见,在 pH 为 2.84~7.60(未调节)时,色度去除率均随着 pH 值的上升而有所下降,说明低 pH 可以阻止自由基的自身无效损耗产生.随着 pH 升高,碱性溶液中的 HCO₃⁻ 将捕获双氧水裂解产生的 ·OH 自由基,使得氧化效率下降;此外双氧水在强碱液(pH>9.0)中不稳定,容易分解成氧气和水,溶解氧亦具有一定脱色能力,但其氧化速率比 ·OH 的氧



80 °C,缸内压力 2.35×10^5 Pa,0.5 g/L 活性艳蓝,染液体积 400 L,循环泵频率 50 Hz.

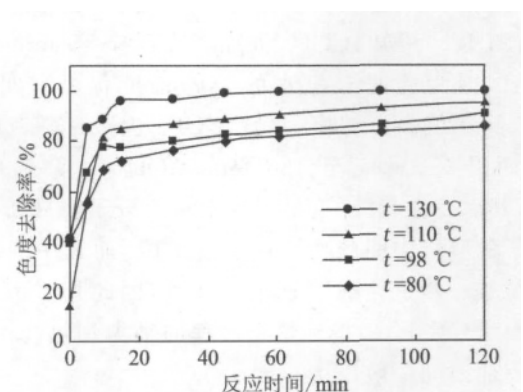
图 2 染液初始 pH 对色度去除效果的影响

Fig. 2 Effect of initial pH of dyeing water on color removal efficiency

化速率低^[18].因此 pH 值升至 10.08 时,色度去除率比中性(pH 接近 7)的反应条件有所增加,但仍低于 pH 值为酸性时的结果.综上,染液初始 pH 值选择在 3 左右.

2.2 反应温度

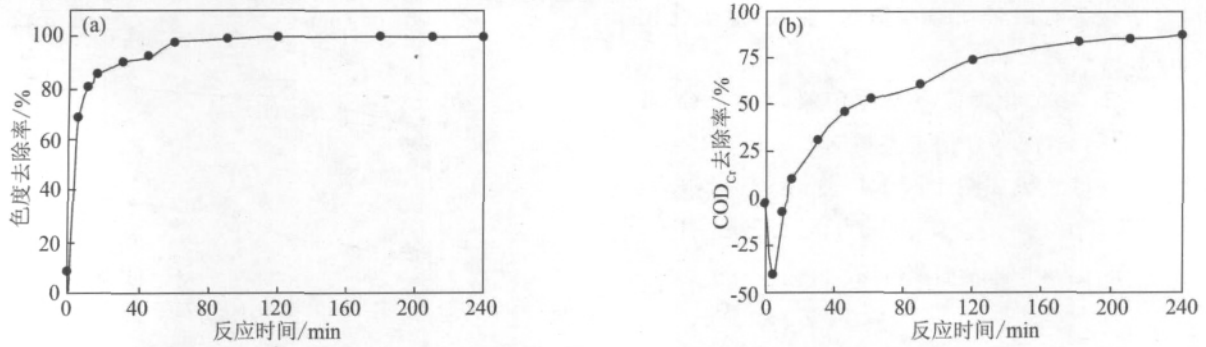
受设备条件的限制,反应最高温度为 130 °C,温度在 130 °C 时,缸内压力达到 2.35×10^5 Pa.实验所选取的 4 个温度下色度去除率如图 3 所示.由图 3 可见,色度去除率随温度的升高而提高.这是因为 WPO 反应中,双氧水在较高温度下可以产生 ·OH 自由基,因此提高温度可增加 ·OH 的浓度,加快氧化速率^[14,19].反应进行 30 min 后,其色度去除率的变化趋于平缓.在 130 °C 时,反应 60 min 后的水样已基本澄清(色度去除率可达 99.98%),温度对反应结果的影响相当大,因此以下反应温度设定在 130 °C.



缸内压力 2.35×10^5 Pa,0.5 g/L 活性艳蓝,染液体积 400 L, pH=2.61~2.84,循环泵频率 50 Hz.

图 3 温度对色度去除效果的影响

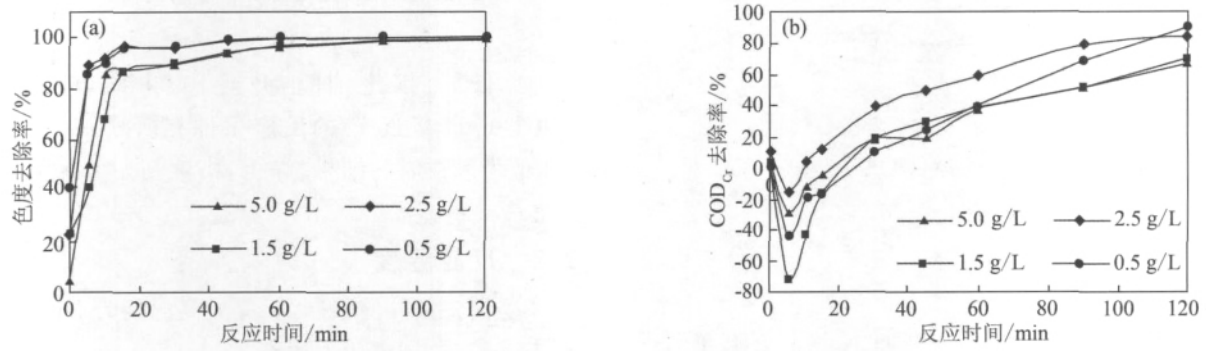
Fig. 3 Effect of temperature on color removal efficiency



130 °C, 缸内压力 2.35×10^5 Pa, 1.0 g/L 活性艳蓝, 染液体积 400 L, 循环泵频率 50 Hz, pH=2.61~2.84.

图 4 反应时间对色度及 COD_{Cr} 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on color removal efficiency and COD_{Cr} removal efficiency



130 °C, 缸内压力 2.35×10^5 Pa, 染液体积 400 L, 循环泵频率 50 Hz, pH=2.61~2.84.

图 5 染料浓度对色度及 COD_{Cr} 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of dye concentration on color removal efficiency and COD_{Cr} removal efficiency

2.3 反应时间

反应时间对色度及 COD_{Cr} 去除效果如图 4 所示。从图 4(a)可知,色度去除率在反应 60 min 后增加趋缓,一般在 120 min 后可达到 99% 以上,水样基本无色。由图 4(b)可知,COD_{Cr} 去除率在反应 15 min 内均为负值,因为此时双氧水的分解程度仍然较低,使 COD_{Cr} 测定值高于初值。此后,COD_{Cr} 去除率随时间的推移而升高,反应至 180 min, COD_{Cr} 去除率可达 83%,其后变化趋缓。这是因为染料大分子较易断裂成小分子的有机中间产物而使色度下降,而其中间产物难以被进一步氧化成二氧化碳和水,因此其 COD_{Cr} 值仍偏高^[14]。综上,考虑到整个过程的动力和热能消耗,选择反应时间一般为 180 min。

2.4 染料浓度

根据实际染色过程的特性,实验选择了 4 个质量浓度(0.5, 1.5, 2.5, 5.0 g/L)活性艳蓝染液。图 5 表明,4 个质量浓度下的色度变化趋势大致相同,其 120 min

后的色度去除率均超过 99.7%,且色度均可满足 GB 8978—88 一级标准。COD_{Cr} 去除率则有较明显差别:对 0.5 和 1.5 g/L 染液,其 120 min 后的 COD_{Cr} 去除率分别为 89.46% 和 70.24%。对于较高浓度染液(5.0 g/L),其处理液的 COD_{Cr} 值仍较高,还需要进一步的处理。

2.5 染料类型

目前,分散染料和活性染料是应用最广泛的 2 种染料,两者之间存在明显差异。例如,分散染料在水中的溶解度极小,结构中不含有离子化的基团,主要是氨基偶氮衍生物、氨基蒽醌衍生物,其分子质量一般较小,是聚酯纤维的专用染料。活性染料分子含有水溶性基团,水溶性较高,可染棉、毛、丝等^[20]。根据染色过程的实际情况,本文选择了 4 种活性染料(活性艳蓝、活性红、活性黄和活性黑,均为 2.5 g/L)以及 2 种分散染料(分散红与分散黑,均为 2.5 g/L),在较优条件下,不同染料的处理效果如表 1 所示。

表 1 不同染料的色度及 COD_{Cr} 去除效果比较Tab. 1 Comparison of color removal efficiency and COD_{Cr} removal efficiency of different dye %

染料类型	色度去除率	COD _{Cr} 去除率
活性艳蓝	99.99	83.00
活性红	99.99	92.45
活性黄	100.0	75.49
活性黑	100.0	76.26
分散红	99.84	61.49
分散黑	95.26	51.76

注:130 °C,缸内压力 2.35×10^5 Pa,染液体积 400 L,循环泵频率 50 Hz,pH=2.61~2.84,180 min.

由表 1 可见,除了分散黑之外,其余 5 种染料溶液反应 180 min 的色度去除率均高于 99%。

对于 COD_{Cr} 的去除,总体而言,活性染料优于分散染料,活性染料的 COD_{Cr} 去除率大都较高。这是由于双氧水生成的·OH 等自由基主要存在于液相中^[10],因此水溶性较好的活性染料分子的氧化效果更好一些。特别对于活性红染液,反应 180 min 后 COD_{Cr} 去除率可达 92.45%。

3 结 论

1) 以 CAS-85-4 气垫式筒子纱染色机为反应器时,WPO 法处理印染废水的优化条件是:pH 值为 3 左右,温度 130 °C,反应时间为 180 min。在此条件下,对于质量浓度为 0.5 g/L 的活性艳蓝染液,色度去除率高于 99.7%,COD_{Cr} 去除率为 89.46%,均满足 GB 8978—88 一级标准(色度 80 倍、COD_{Cr} 150 mg/L)。对于较高浓度染液(≥ 1.5 g/L),还需结合其他有效的后续处理,COD_{Cr} 才能达标。

2) 除分散黑之外所选其余 5 种染料溶液反应 180 min 的色度去除率均高于 99%。就 COD_{Cr} 的去除而言,与分散染料相比,活性染料更容易被氧化处理。

该商用染色机适合作为湿式氧化反应器,直接处理染色后的剩余高浓度染液。在深入实验研究的基础上继续完善工艺及设计等方面,有望实现“一机两用”的设想。

参考文献:

[1] 张永利. 催化湿式氧化法处理印染废水的研究[J]. 环境工程学报,2009,3(6):1011-1014.

- [2] Feng F, Xu Z L, Li X H, et al. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1657-1665.
- [3] Chen G H, Lei L C, Hu X J, et al. Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(1): 71-76.
- [4] Hu X J, Lei L C, Chen G H, et al. On the degradability of printing and dyeing wastewater by wet air oxidation[J]. Water Research, 2001, 35(8): 2078-2080.
- [5] Hao O J, Phull K K, Chen J M. Wet oxidation of TNT red wastewater and the toxicity of treated wastewater[J]. Water Research, 1994, 28(2): 283-290.
- [6] 胡月琳, 李清彪, 孙道华, 等. 国外湿式氧化反应系统的开发研究[J]. 化学工程, 2005, 33(1): 32-35.
- [7] Bishop D F, Stern G, Fleischman M, et al. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters[J]. I&EC Process Design Development, 1968, 7(1): 110-117.
- [8] Kurian M, Sugunan S. Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 115: 139-146.
- [9] Siglinda P, Gabriele C. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of organic waste in agro-food and industrial streams[J]. Topics in Catalysis, 2005, 33: 1-4.
- [10] Bae W, Lee S H, Ko G B, et al. Evaluation of predominant reaction mechanisms for the Fenton process in textile dyeing wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(4): 91-96.
- [11] Richard G Z, Bruce C F, Juerg H. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(2): 313-319.
- [12] 李义琪, 卢义程. 染料废水的湿式氧化技术[J]. 工业用水与废水, 1999, 30(1): 6-8.
- [13] 蒋家云. 气流染色机及其应用[J]. 染整技术, 2009, 31(3): 44-48.
- [14] Lei L L, Hu X J, Yue P L. Improved wet oxidation for the treatment of dyeing wastewater concentrate from membrane separation process[J]. Water Research, 1998, 32(9): 2753-2759.
- [15] Chen G H, Lei L L, Yue P L. Wet oxidation of high-concentration reactive dyes[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, 38(5): 1837-1843.
- [16] Lei L L, Chen G H, Hu X J, et al. Wet air oxidation of desizing wastewater from the textile industry[J]. Indus-

- trial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(8): 2896-2901.
- [17] 国家环境保护总局编委会. 水和废水检测分析方法[M]. 3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [18] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide; kinetics, mechanism and implications[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(10): 1417-1423.
- [19] 雷乐成, 汪大翠. 湿式氧化法处理高浓度活性染料废水[J]. 中国环境科学, 1999, 19(1): 42-46.
- [20] 郑光洪. 染料结构与化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001.

Wet Peroxide Oxidation of Dyeing Wastewater in a Commercial Dyeing Machine

SUN Dao-hua, HU Yue-lin, WANG Hai-tao, LI Qing-biao*

(The Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The discharged dyeing wastewater which has strong color, high value of chemical oxidation demand (COD_{Cr}) may exert a great impact on the environment and the related ecology. Wet peroxide oxidation (WPO) process is recognized as one of the valuable methods to de-color and increase the biodegradability of dyeing effluent. In this paper, CAS-85-4 air pad package dyeing machine was employed to evaluate the influences of pH, temperature, dye concentration, operation time and dye type on the removal of COD_{Cr} and color. The experimental results revealed that the preferable reactive conditions were initial pH about 3.0, 130 °C of the temperature, 180 min of reaction time. Compared with disperse dye, active dye was easier to be oxidized. For reactive brilliant blue solution as 0.5 g/L, color removal ratio was higher than 99.7% and the COD_{Cr} removal ratio was 89.46%. The water quality of the final effluent can meet the first level of standard GB 8978—88.

Key words: dyeing wastewater; wet peroxide oxidation; dyeing machine