

吸附法处理印染废水的研究进展

高程, 黄涛, 彭道平

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 610031)

摘要:传统处理印染废水的方法很多,但都存在着某些方面的不足,而吸附法属于物理方法中的一种,因具有操作简单、投资费用低、对多种染料都有较好的去除效果等优点,在废水处理中占有很大比重,特别是近年发展起来的生物质吸附技术,在水处理领域具有很好的应用前景。本文介绍了目前一些较为成熟的吸附方法,同时探讨了今后吸附法处理印染废水的发展趋势。

关键词:印染废水;水处理;吸附

中图分类号:X506 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2014)01-0030-05

THE RESEARCH PROGRESS OF ADSORPTION METHOD FOR DYEING WASTEWATER TREATMENT

GAO Cheng, HUANG Tao, PENG Dao-ping

(Faculty of geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiao tong University, Chengdu, 610031, China)

Abstract: There are many traditional methods for dyeing wastewater treatment, but most of them have certain shortcomings. Adsorption method belongs to one of the physical method, which is most important part of waste water treatment occupies because of its advantages, such as simple operation, low investment costs, wide application and so on. Especially in recent years, the biomass adsorption technology has a good applied foreground in the water treatment field. This paper introduces some of the mature adsorption method, and discussed the development trend of adsorption method on dyeing wastewater treatment.

Keywords: dyeing wastewater, Water treatment, adsorption

印染废水是指在加工麻、棉以及化学纤维为主的印染工序中所排放出的混合类废水。印染工艺主要分染色、印花和染整等过程,印染废水主要来源于染整工段,污染物以染料和化学试剂为主,属高色度复杂类有机废水^[1]。印染废水中含较多芳香结构,其结构上的有色基团造成水体下方可见度很差,造成水体透光性差和可溶性溶解氧少,严重影响水体生物的生长和繁衍。印染废水中高浓度的人工合成有机物,对人体具有致癌致突变等

危害,且印染废水 BOD₅/COD 值均很低,一般在 0.1~0.2 之间,可生化性差,由此造成毒性的叠加和生物积累。因此,近年来印染废水的处理越来越受到人们的关注。

目前,印染废水的处理方法大致可分为物理法、化学法和生物法,物理法包括基于能量支承的膜分离法、高能物理法、磁分离法、吸附法等;化学法包括以化学手段为主的臭氧氧化法、光催化法、混凝法、电化学法等;而生物法主要包括以厌氧和好氧为主的生物链去除方法以及二者的混合使用。这些方法各有优劣,详见表 1^[2-23]。

表 1 印染废水处理方法比较

类别	方法	优点	缺点
物理法	膜分离法	低能耗,操作简单,可回收有用物质	处理成本相对较高
	高能物理法	去除率高,设备占地面积小,操作简便	设备、技术、能耗要求高,难普遍应用
	磁分离法	磁性污染物可直接高梯度磁分离	非磁性污染物需投加磁种和絮凝剂
	吸附法	预处理和深度处理,投资小,方法简便	材料价格制约,吸附剂的再生存在问题
化学法	臭氧氧化法	对多数染料有良好的脱色效果	对不溶于水的染料脱色效果较差,能耗高
	光氧化法	无污泥产生,无二次污染,脱色效率较高	设备投资和电耗还有待进一步降低
	混凝法	投资小、处理量大,对疏水性染料处理效果好	对亲水性染料的理效果差,COD去除率低,泥渣量大
	电化学法	设备小、占地少、运行管理简单	对颜色深、COD高的废水处理效果较差
生物法	厌氧法	去除部分有机物并提高生化性,运行费用较低	BOD和色度去除率低,反应速度慢,水质不够稳定
	好氧法	对BOD去除效果明显,速度快	对色度和COD去除率不高,剩余污泥处理量大
	厌氧好氧组合法	BOD去除率高,脱氮除磷,对剩余污泥进行消化	对色度去除率不高

随着技术的发展,吸附法因具有操作简单、投资费用低、对多种染料都有较好的去除效果等优点,被广泛的应用于印染废水的处理。吸附法是依靠吸附剂密集的孔结构、巨大的比表面积,或通表面各种活性基团与吸附质形成各种化学键,达到有选择性地吸附有机物的目的^[9]。这种优势使吸附法被广泛用于处理生物难以降解的有机物。很多学者对吸附法处理印染废水进行了研究,目前研究较多的吸附剂主要有活性炭、天然矿石、壳聚糖、树脂、生物质等。

1 活性炭吸附剂

活性炭吸附剂一般利用其具有的丰富的微孔结构、较高的比表面积,因此具有很强的吸附力,广泛应用于水处理脱色、除臭以及有机物去除等方面^[12]。

活性炭吸附剂吸附有机物的过程是静电力和非静电力相互作用的复杂过程^[13-15]。CarlosMoreno-Castilla^[13]指出,静电力和非静电力的相互作用主要决定于吸附剂、吸附质以及水溶液的化学性质。其中活性炭的表面化学性质是影响静电力和非静电力相互作用的主要因素。而芳香族化合物的吸附主要依靠吸附剂和吸附质间的疏水作用和芳环间的 $\pi-\pi$ 作用,即以物理吸附为主导。

近些年来,国内外对活性炭吸附处理染料废水研究很多,Emad等^[24]利用不同种类的活性炭对碱性染料(亚甲基蓝MB、碱性红BR和碱性黄BY)进行吸附,在pH=11,颗粒大小为106 μm 条件下,吸附容量顺序为:MB<BR<BY,吸附过程符合Redlich-Peterson等温方程。Yahya等^[25]在pH=7.0,

温度T=298K条件下,用活性炭吸附C.I.活性蓝2、C.I.活性红4、C.I.活性黄2,三种染料的吸附容量分别达到0.27、0.11和0.24mmol/g,且得出吸附是自发反应。解建坤等^[26]用污泥制备活性炭用于吸附活性艳红K-2BP,污泥活性炭在投加量为4g/L,吸附时间为60min,废水pH值=8.5时,脱色率高达90%,吸附过程符合Langmuir等温方程。

活性炭对溶液为中性或碱性条件下,对废水中碱性染料和活性染料具有较好的脱色效果^[27],但由于活性炭再生困难,成本较高,因此应用于印染废水的脱色处理具有较大的局限性。

2 天然矿物

目前常用作吸附剂的天然矿物主要有:膨润土、蒙脱石、海泡石、海绵铁、凹凸棒石等。由于天然矿物具有较高的吸附性能,因此被广泛的应用于化工废水的处理,其中对印染废水的治理尤为突出,并且取得很好的效果。

Baskaralingam等^[28]研究发现,pH对染料的吸附效果影响最大;叶玲等^[29]利用膨润土处理由活性艳红、直接大红和阳离子红配制的几种混合废水的脱色率均达到98%以上。冀静平等^[30]研究表明,膨润土对活性艳红的去除率明显高于酸性大红和酸性黑的去除率。Wang等^[31]用钛离子交换钙基蒙脱石上的钙离子获得钛基蒙脱石,对其吸附染料的吸附等温线和动力学进行了研究,吸附符合拟二级动力学模型。弓晓峰等^[32]采用海泡石对混合印染废水进行脱色研究,在最佳优化条件下,COD去除率达到70%~80%,脱色率达到90%。沈丽娜等^[33]利用海绵铁处理用酸性金黄、酸性藏蓝、

大红色染料以及耐晒黑染料配置而成的模拟废水(废水的色度<3000倍),发现脱色率达到90%以上;动态运行中,当滤速为 $v=6\text{m/h}$ 时,脱色率可达到94%以上。

天然矿物资源丰富,全球储藏量大,吸附染料速度快并且效果好,但是用天然矿物做吸附剂成本较高,而且吸附染料后解吸困难,容易造成二次污染。

3 树脂

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尚不多见。

树脂类吸附剂主要包括非离子型吸附树脂、离子交换树脂和复合型树脂。非离子型吸附树脂,其对有机物的去除主要依靠苯环间的 $\pi-\pi$ 作用和氢键作用,但此类树脂对亲水性小分子有机物的吸附效果不是很理想^[11]。而离子型吸附树脂,通过树脂表面的胺基和电中性的亲水性小有机物上的羧基、羟基形成氢键、 $-\text{COOH}-\text{NMe}_2-$ 和 $-\text{OH}-\text{NMe}_2-$ 等,可以实现对亲水性小有机物的吸附。针对染料废水合成具有不同物理化学特性的树脂,能对废水中的染料进行很好的吸附。李志平等^[34]用大孔树脂处理直接红印染废水,先用乙醇对大孔树脂进行预处理,发现在 pH 为8、废水浓度为 9mg/L 、反应时间为2h、吸附剂与废水的质量体积比为 $3\text{g}/100\text{ml}$ 的条件下,对直接红染料废水的色度去除率为93.9%,浓度去除率为97.9%。Yu等^[35]研究改良树脂对五种水溶性染料(活性亮蓝KN-R、活性亮黄K-GN、活性亮红K-2BP、酸性萘醌蓝和酸性土耳其玉色2G)的吸附行为,发现吸附过程是自发进行的。

4 壳聚糖

壳聚糖作为一种天然高分子吸附剂,具有吸附性能高、来源广泛、无毒、易降解等特点,因此被广泛应用于染料废水处理领域。

壳聚糖类吸附剂主要是通过静电作用和表面络合作用,实现对有机物的吸附。1982年,McKay等^[36-38]首次研究了壳聚糖对染料的吸附性能。研究表明,染料类型、温度、 pH 、吸附时间等对壳聚糖的吸附效果影响较大。Wong等^[39]以蟹壳分离出的

甲壳素制成的壳聚糖来处理五种酸性染料,发现Langmuir等温线与酸性绿25、酸性黄12、酸性红18和酸性红73四种染料的吸附过程有很好的关联;而酸性黄10染料的吸附过程则符合Freundlich等温线。林静雯等^[40]用丙烯酰胺来改性壳聚糖,使其与壳聚糖形成接枝共聚物,然后用改性的壳聚糖来处理 pH 为9~11、 COD 为 950mg/L 、吸光度为1.422,色泽为深蓝色的印染废水,发现 COD 的去除率达到76%,脱色率达到95.92%。Annadurai等^[41]研究了壳聚糖吸附处理活性黑13染料。在最佳吸附条件下,吸附容量达到 130.0mg/g ,吸附机制主要为粒子内扩散作用。朱启忠等^[42]研究壳聚糖对酸性品红染料的吸附性能,发现在固定染料浓度和体积的情况下,壳聚糖对酸性品红染料2h就能达到吸附饱和,并且有很高的脱色效果,其结果为壳聚糖应用于印染废水处理提供一定的理论根据。

但由于壳聚糖在酸性条件易水解,导致吸附能力下降,因此限制了其在处理酸性染料方面的广泛应用。

5 生物质

生物质是指农业生产及加工企业的副产物和余物,如花生壳、秸秆、玉米芯、甘蔗渣等。此类生物质材料表面粗糙、内部多孔,细胞壁为毛细管结构,构成元素有C、H、O、N、S等,含有利于吸附的羟基、羧基、氨基等官能团,可以在一定程度上对水中染料进行吸附脱色。

Sud等^[43]阐述了农作物生物质主要含有纤维素和木质素组分,对大分子污染物有着潜在的吸附能力。田缓、张晓昱等^[44]分别用稻草秸秆、玉米秸秆、小麦秸秆、麸皮及花生壳进行染料吸附脱色研究,结果表明,相比较其他几种物质,稻草秸秆对三苯烷类染料具有较好的吸附效果。王开峰等^[45]以非活体生物质(米酒糟、花生壳、柚子皮、稻草秸秆)为吸附剂,对水中活体艳红X-3B进行吸附,在初始浓度为 100mg/L 、 pH 为1.0~2.0,投加量为 10mg/L 时,吸附率均达到了80%。其吸附量大小:米酒糟(58.8mg/g)>花生壳(28.0mg/g)>柚子皮(23.6mg/g)>稻草秸秆(19.5mg/g)。Ozer等^[46]利用花生壳对水中中亚甲基蓝进行吸附,其最大吸附量为 20.08mg/g ,且吸附过程在常温下可自发进行。生物质材料的吸附特点和上述几种吸附剂相似,

不过在来源和价格上具备明显的优势,而且使用此类吸附剂也符合可持续发展理论,对建设资源节约型和环境友好型社会也起到很好的作用,因此,农作物余物作为吸附剂原材料备受国内外研究学者的青睐,而此方面的研究也成为相应吸附法处理废水方面的热点。

6 结语

综上所述,吸附法处理印染废水是一种低能耗、高效率的固相萃取技术,对难降解染料大分子具有良好的去除效果,在印染废水的处理方面具有不可比拟的优势。但由于印染废水本身的复杂性以及水体环境因素的多样性,以及吸附剂间的差异性,在一定程度上限制了吸附法的应用。针对以上问题,现就吸附剂的研究和发展提出几点建议:

(1)加强高效型、复合型吸附剂的开发。现有吸附剂吸附很大部分为选择性吸附,对某种或某类污染物具有良好的吸附效果,而对复合型污染(如常见的工业废水中含有有机物、重金属离子、染料等)的处理具有一定的局限性,这迫切需要复合型吸附剂的出现,以实现对复合污染的吸附。如复合功能树脂,可利用吸附作用和离子交换作用等作用实现较广泛的吸附。

(2)提高吸附剂的循环使用能力。吸附剂的循环使用周期直接关系到吸附剂的使用量以及处理费用,提高吸附剂的循环使用能力,有助于吸附法的广泛应用。

(3)加强生物质吸附剂的开发。利用生物质本身的化学结构及成分特征来实现对水中污染物的吸附去除。这方面的研究还处在起步阶段,但其所具有的高效、廉价、环保等潜在优势,在未来印染废水的处理方面,具有很好的研究前景。

参考文献

[1] 彭晓文,杨迎新.膜分离技术在印染废水处理中的应用[J].江西化工,2003,(1): 21~23.
[2] Vera Golob, Aleksandra Vinder. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents [J]. Dyes and Pigments, 2005, 67(2): 93~97.
[3] Yongjun Wu, Lijun Zhang, Congli Gao, et al. Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw [J]. Journal of Chemical & Engineering Data. 2009, 54: 3229~3234.

[4] Ayyasamy Thevannan, Rubeena Mungroo, Catherine Hui Niu. Biosorption of nickel with barley straw [J]. Bioresource Technology 2010, 101: 1776~1780.
[5] N. V. Farinella, G. D. Matos, M. A. Z. Arruda. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments [J]. Bioresource Technology. 2007, 98: 1940~1946.
[6] Anwar Ahmad, Rumana Ghufuran, Wan Mohd, et al. Cd (II), Pb (II) and Zn(II) Removal from Contaminated Water by Biosorption Using Activated Sludge Biomass [J]. Clean. 2010, 38: 153~158.
[7] Chen Yu, Gong Zhengjun, Zhang Zhipeng, et al. Adsorption of Cr(IV) from Aqueous Solution using Peanut Shell [J]. The 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology. 2010, 33: 530~533.
[8] 黄川,刘元元,罗宇,等.印染工业废水处理的研究现状[J].重庆大学学报(自然科学版), 2001, 24(6): 139~142.
[9] 龚铭祖. 纺织工业废水治理[M].北京: 中国环境科学出版社, 1990, 150~156.
[10] 杨书铭, 黄长盾. 纺织印染工业废水治理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 5: 37.
[11] 张晓敏, 宗汉兴, 汪德耀, 等. 光催化氧化降解活性艳红 X-3B 模拟染料废水试验[J]. 水资源保护, 2006, 22(4): 68~70.
[12] 赵录庆. UV/Fenton 试剂法处理酸性染料废水的研究 [J]. 河南师范大学学报, 2002, 30(2): 57~59.
[13] Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters reviews [J]. Journal of Environ. Manage, 2011, 92, 407~418.
[14] 王春峰. 利用粉煤灰合成沸石技术与吸附性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学博士学位论文. 2009.
[15] Ya Xiong, Hans T Karlsson. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alute and granular activated carbon [J]. Dyes and Pigments, 2002, 8(4): 301~308.
[16] Wang L. K., Hung, Y. T., Shammam N. K. Advanced physico-chemical treatment technologies. In: Handbook of Environmental Engineering. 2007, Vol. 5. Human, NewJersey.
[17] Okamoto N, Yoshimura T, Esumi K. Effect of pH on adsorbilization of single and binary organic solutes into a cationic hydrocarbon surfactant adsorbed layer on silica [J]. Journal of Colloid and Interface Science. 2004, 275: 612~617.
[18] Pansward T, Luangdilok W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions [J]. Water Research, 2000, 34(17): 4177~4184.
[19] Wong P K, Yuen P Y. Decolorization and biodegradation of methyl red by klebsreilla pneumomae RS-13 [J]. Water research, 1996, 30(17): 1736~1744.
[20] 李蒙英, 倪建国. 真菌和细菌对染料的吸附脱色及再生能力的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 779~783.
[21] Pearce C I., Lloyd J.R., Guthrie J. T. The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: a review[J]. Dyes Pigments, 2003, (58): 179~196.
[22] Puig S, Coma M, Monclus H, et al. Selection between alcohol and volatile fatty as external carbon source for EBPR [J]. Water Res., 2008, 42: 557~566.

- [23] 杨书铭, 黄长盾. 纺织印染工业废水治理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [24] Emad N, Stephen J, Gavin M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135: 174~184.
- [25] Yahya S, Musa I, Amjad H, et al. Effect of solution pH ionic strength and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(1): 16~23.
- [26] 解建坤, 岳钦艳, 于慧, 等. 污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J]. *山东大学学报(理学版)*, 2007, 42(3): 64~70.
- [27] 梁霞, 王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2011, 37(8): 1~5.
- [28] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, et al. Adsorption for acid dye onto organobentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2-3): 138~144.
- [29] 叶玲, 肖子敬, 黄继泰. 改性膨润土在红色染液脱色处理中的应用[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2000, 21(4): 366~370.
- [30] 冀静平, 祝万鹏, 孙欣. 膨润土的改性及对染料废水的处理研究[J]. *中国给水排水*, 1998, 14(4): 7~10.
- [31] Wang C C, Juang L C, Hsu T C, et al. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273(1): 80~86.
- [32] 弓晓峰, 张文涛, 崔秀丽. 海泡石在废水处理中的应用研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(9): 27~30.
- [33] 沈丽娜, 完颜华, 廖志成. 海绵铁对印染废水脱色研究[J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(6): 18~20.
- [34] 李志平, 欧阳玉祝, 麻成金. 大孔树脂吸附法处理印染废水的研究[J]. *广西民族学院学报(自然科学版)*, 2005, 11(2): 94~97.
- [35] Yu Y, Zhuang Y, Wang ZH, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 425~430.
- [36] Mckay G, Blair H S, Gardner J. The adsorption of dyes in chitin I. Equilibrium studies [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(1): 3043~3057.
- [37] Mckay G, Blair H S, Gardner J. The adsorption of dyes in chitin II. External mass transfer processes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(1): 4251~4261.
- [38] Mckay G, Blair H S, Gardner J. The adsorption of dyes in chitin III. Intraparticle diffusion processes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 28(1): 1767~1778.
- [39] Wong Y C, Szeto Y S, Cheung W H, et al. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(6): 693~702.
- [40] 林静雯, 索志强, 王冠, 等. 改性壳聚糖絮凝剂处理印染废水的研究[J]. *环境保护科学*, 2005, 31(129): 16~18.
- [41] Annadurai G, Ling L Y, Lee J F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 337~346.
- [42] 朱启忠, 赵亮云, 赵宏, 等. 壳聚糖对酸性染料的吸附性能[J]. *资源开发与市场*, 2006, 22(2): 101~102.
- [43] Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution—A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 6017~6027.
- [44] 田缓, 张晓昱. 生物质对染料废水的吸附脱色研究 [J]. *环境与健康"学术研讨会论文集"*, 2007.
- [45] 王开峰, 彭娜. 非活体生物质对水中活性艳红 X-3B 的吸附研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 14(2): 309~314.
- [46] Ozer D, Dursu N G, Ozer A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull [J]. *Journal of hazardous material*, 2007, 144(1/2): 171~179.

《能源环境保护》刊物

欢迎订阅、欢迎投稿

欢迎刊登各类广告