

活性炭应用于印染废水处理及其回收现状

马红霞,张菁菁,郑艳军,崔德富,刘 娴*

(新疆大学 纺织与服装学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:介绍了活性炭吸附法处理印染废水中色度、COD(化学需氧量)、DON(含氮类化合物)、有机污染物、重金属污染物等的研究现状及活性炭的再生方法,指出了各种再生方法的优缺点,展望了活性炭再生技术的发展前景。

关键词:活性炭;吸附法;印染废水;再生方法

中图分类号:TS199

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2017)05-0034-05

随着印染工业的发展,印染废水的非法排放已造成了地表水水质的严重污染,这类废水不仅存在色度深、有机污染物和重金属含量高、难生物降解等问题,而且含有多种具有生物毒性或导致“三致”(致癌、致畸、致突变)危害的有机物,对环境及水质的污染非常大。因此,印染废水处理已成为目前污水治理的主要研究方向之一。在已有的研究中,印染废水的处理方法主要有生物处理法、化学絮凝法、化学氧化法、吸附法和电化学法等。考虑到印染废水色度高及处理成本的经济适用性,目前印染废水的处理通常采用活性炭吸附的方法。美国环境保护署(USEPA)在饮用水标准中公布的64项有机污染物指标中有51项将颗粒活性炭吸附法列为最有效的有机污染物处理技术^[1]。本文主要介绍了活性炭对印染废水处理的现状及活性炭再生技术的研究进展,为今后印染废水的处理提供参考。

1 活性炭吸附技术

1.1 吸附原理

活性炭是含碳物质经过高温热解和活化,得到的一类多孔状碳化合物。活性炭有较大的比表面积,一般可达到 $500\sim 1\,500\text{ m}^2/\text{g}$,其吸附能力主要来源于具有较大的吸附比表面积^[2]。活性炭的吸附过程可分为2种:物理吸附和化学吸附。

物理吸附是因为活性炭的内部分子处于各向受力均等的情况,而表面分子则处于各向受力不均等的情况,这就使得其他物质分子极易在这种不平衡力的作用下吸附于活性炭表面。其主要吸附的过程有2种:

(1)液膜扩散,由流体主体扩散至吸附剂表面;(2)孔扩散,由吸附剂孔内液相扩散至吸附剂中心^[3]。化学吸附是通过活性炭与被吸附物质产生化学反应来达到吸附的目的,主要以化学键的方式相结合。通常情况下,活性炭吸附是物理吸附与化学吸附的协调作用^[4]。

1.2 应用现状

活性炭是目前最有效的吸附剂之一,它能有效地去除印染废水中的色度、COD和DON,而且可以吸附多种不同类型的有机污染物和重金属污染物。但由于活性炭去除色度和COD时,大多数情况下是和其他工艺耦合的,因此活性炭多作为载体、催化剂或应用于印染废水的深度处理。活性炭对染料具有选择性,其脱色能力大小顺序依次为碱性染料、直接染料、酸性染料和硫化染料。这是由于活性炭微孔多、大中孔不足、亲水性强,限制了大分子及疏水性染料的内扩散,即活性炭脱色多适用于分子量不超过400的水溶性染料,对大分子或疏水性染料的脱色效果较差^[5]。在目前的印染废水处理过程中,这一点也限制了活性炭的大面积应用和推广。

2 活性炭对印染废水的吸附

印染废水是指棉、毛、麻、丝、化纤或混纺产品在预处理、染色、印花和整理等过程中所排出的废水。随着染料的合成、应用以及染整加工过程中废水的排放,使得进入水环境中的染料、有机污染物、重金属的数量和种类明显升高,对环境造成的污染也日趋严重^[6]。

2.1 活性炭对色度的吸附

色度的去除是印染废水处理的一大难题,印染废水中的染料品种繁多,结构各异,而且各种物质之间还具有协同增强的作用,这就使得印染废水中的色度很难被处理。特别是废水中含有亲水性或易溶于水的染料,脱色更为困难^[7]。由于活性炭对溶解性有机物具

收稿日期:2017-03-13;修回日期:2017-03-16

基金项目:新疆大学大学生创新训练计划项目(201610755076)

作者简介:马红霞(1997-),女,研究方向:优势纺织材料,E-mail:1581916165@qq.com。

*通信作者:刘 娴(1985-)女,讲师,研究方向:优势纺织材料,清污染整技术与功能纺织品,E-mail:liuxian1216@163.com。

有很强的吸附能力,能有效脱去废水的颜色,来源广泛且具有操作简单的特点,目前已被广泛应用于废水色度的去除工艺^[8]。

白晓龙等^[9]采用8%(owf)盐酸溶液浸泡的活性炭处理亚甲基蓝和甲基橙两种模拟染料废水,其吸附率分别为93.46%和95.60%。陈镇等^[10]通过采用CaCl₂改性竹炭吸附废水中的染料,得出改性后的竹炭对亚甲基蓝模拟废水的吸附脱色效果可以提高4倍以上,脱色率接近100%。张晓璇等^[11]发现活性炭在温度为70℃时,对酸性品红的脱色率为99.48%,对碱性品红的脱色率为99.22%,对活性黑B-133的脱色率为70.95%,即活性炭对印染废水具有良好的脱色效果。

2.2 活性炭对COD、DON的吸附

DON主要来源于细菌或藻类代谢所产生的溶解性物质、农业用水的排放和土壤DON的释放,是一系列含氮化合物的总称。其分子量小,亲水性强,致癌风险高,严重威胁饮用水的安全。

陆朝阳等^[12]将自制的大孔树脂用于去除生产分散蓝NKF所产生的废水,COD去除率大于90%。李欣珏等^[13]利用煤灰质碳、竹炭和椰壳炭3种炭型,对印染废水生化单元出水进行了吸附试验研究。结果表明,活性炭吸附过程能显著地去除印染废水中的COD、DON及生化出水时的生物毒性。

唐首锋^[14]研究发现,微污染水源中DON的浓度为1.28 mg/L,其中小分子量的DON占有的比例较大为68%。在混凝试验中DON去除率大约为20%,在活性炭吸附试验中DON的去除率大约在60%。而在混凝和活性炭吸附组合试验中DON的去除率达到82%。净化后的水源中DON的浓度约为0.23 mg/L,DON浓度达到或低于发达国家水源总DON浓度水平。

2.3 活性炭对有机物的吸附

活性炭吸附微量有机物的机理有3种解释^[12]:

(1)表面含氧基团与吸附质之间发生给-受电子作用;
(2)在石墨结构的 π 电子与吸附质之间发生扩散作用;
(3)离子间存在的静电吸引和排斥作用。活性炭的孔径大小不同,对有机物的吸附能力也不同,一般大孔多适用于高浓度有机物的吸附^[15-16]。李欣珏^[17]在静态吸附平衡容量试验中表明,煤质炭的大孔结构对水样中有机物处理效果最优,其中对弱疏水性有机物去除效果最好,对分子量小于4 000的有机物的去除率最大。

2.4 活性炭对重金属的吸附

Langmuir和Freundlich模型是活性炭吸附金属离子的经典经验模型。对于重金属离子而言,其吸附机理有以下过程:重金属离子在活性炭表面沉积而发生物理吸附;重金属离子在活性炭表面发生离子交换反应;重金属离子与活性炭表面的含氧官能团发生化学吸附^[18]。

2.4.1 活性炭对汞的吸附

重金属污染物中以汞的毒性最大,如果汞摄入到人体内,就会破坏酶和其他蛋白质的功能进而影响其重新合成,对人体有严重的毒害作用^[19]。甲基汞会在人体脑组织中积累,破坏神经功能。活性炭能有效地吸附废水中的汞,但是只适用含汞浓度低的废水。当废水中含汞浓度较高时,可与其他废水处理方法一起使用,将活性炭用于高浓度含汞废水多层处理的最后一层。研究表明,活性炭对有机汞的吸附能力高于无机汞。用二硫化碳溶液预处理活性炭可以大幅度提高其去除汞的能力,二硫化碳浸润过的活性炭可将废水中含汞量由初始值10.0 $\mu\text{g/L}$ 降到0.2 $\mu\text{g/L}$,当pH为10时,二硫化碳体系的处理效果最佳^[20]。

2.4.2 活性炭对含铬废水的处理

金属铬离子不仅毒性强大且极易在各类动植物体内集聚,可以由生物链汇入人体,对人体呼吸道及内脏造成严重破坏,导致常见的支气管癌及呼吸道癌。活性炭有非常发达的微孔结构和较高的比表面积,具有极强的物理吸附能力。并且活性炭表面含有数量众多的含氧基团,譬如羧基(-COOH)、羟基(-OH)等,这些含氧基团的静电吸附功能对金属铬离子具有强大的吸附效果。试验表明,废水含铬量为50 mg/L、吸附时间为1.5 h、pH为3时,通过活性炭吸附处理的含铬废水净化效果最佳。同时,由于活性炭处理含铬废水操作简便、成本低廉、吸附效果稳定,目前已被广泛应用于各行各业^[21]。

2.4.3 活性炭对其他重金属的吸附

陈芳艳^[22]发现Langmuir和Freundlich模型都能较好地模拟Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺在活性炭纤维上的吸附。张淑琴等^[23]研究了活性炭对水溶液中重金属离子铅、镉、铜的吸附行为,研究了ICP测定重金属铅、镉、铜的分析方法,并对分析的最佳条件进行了探讨。结果表明,在最佳工艺下活性炭对Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺的最大吸附容量分别可达到52.54、35.65、57.05 mg/g。同时,它的吸附行为遵循Langmuir方程,在所考察的浓度范围内,吸附行为也符合Freundlich方程。

3 活性炭的回收现状

目前活性炭的再生方法主要分为两类:一类是传统活性炭再生方法,包括热再生法、化学药品再生法、生物再生法等;另一类就是新型活性炭再生方法,包括催化湿式氧化再生法、超声再生法、电化学再生法、微波再生法和超临界流体再生法等。

3.1 传统活性炭再生方法

活性炭吸附法是治理低浓度、高毒性、难生化降解有机废水,以及突发性环境污染事故形成的废水的有效方法。常规活性炭吸附只是将污染物从水相转移到固相,不能达到彻底去除污染物的目的。然而,如果将吸附后的活性炭直接废弃,不仅会导致二次环境污染,而且还会造成资源浪费。并且,活性炭的价格高,在水处理过程中的用量大,也不适宜一次性使用。所以不论是从经济还是环保的角度考虑,活性炭的再生都是十分必要的,因此研发高效的活性炭再生方法一直为国内外学者所关注。

活性炭再生技术在实际工业生产中已经应用多年,具有操作简单易行、工艺成熟等优点。其中热再生法是目前工业上工艺最为成熟、应用最为广泛的活性炭再生方法。其原理是利用加热的方法使活性炭的温度升高,从而改变活性炭与吸附质的吸附平衡关系,使吸附质发生脱附和分解。这种方法适应能力强、再生效率高(可达90%以上)、再生反应完全、再生时间短且没有废水产生^[24]。化学药品再生法是根据活性炭吸附物质的不同,利用反应产物在一定条件下易脱附的特点,选择不同的化学药品和不同的工艺使吸附质与之反应,活性炭得以再生。生物再生法是人们在生活中无意发现的一种饱和活性炭再生技术^[25],该技术通过驯化专门的细菌对活性炭表面吸附的有机物进行生物氧化,进而使有机物分解成二氧化碳和水。

3.2 新型活性炭再生方法

传统活性炭再生过程中会造成空气的二次污染,活性炭损失较大,再生后其吸附能力有明显下降。为克服这些缺陷,世界各国研究者展开大量的研究,发现了几种新型活性炭再生方法。

3.2.1 催化湿式氧化再生法

催化湿式氧化法是指在高温高压下,用氧气或空气作为氧化剂,在液相中将活性炭上吸附饱和的有机污染物氧化降解成小分子,从而实现活性炭再生的一种处理方法。催化湿式氧化再生活性炭技术是20世纪70年代发展起来的一种工艺,在美国和日本研究较

多^[26]。陈玲等^[27]通过研究发现催化剂在非均相催化湿式氧化再生活性炭的过程中具有较好的稳定性,并且同其他活性炭再生方法比,非均相催化湿式氧化法具有快速、能耗低、二次污染小等优点。李光明等^[28]采用动态吸附法吸附苯酚溶液,模拟活性炭的吸附饱和过程,在最佳条件下活性炭再生效率为47.0%。催化湿式氧化再生法适宜处理毒性高、难生物降解的吸附质,通常用于再生粉末活性炭,但再生效率不高。

3.2.2 电化学再生法

电化学再生法是采用化学方法进行再生的一种较为理想的方法。电化学再生是在电解质存在的条件下将吸附质脱附并氧化,使活性炭得以再生。研究表明,在一定的实验条件下,用苯酚吸附饱和后的活性炭,在电化学搅拌槽反应器中可以使活性炭得到有效再生,能够达到比较高的再生效率(再生效率大于80%)。在试验中对比了不同搅拌状态下的再生活性炭效率,发现强制搅拌的方法可使再生效率提高10%以上^[29]。电化学再生法简单易行、再生效率高、能耗低、活性炭损失小、处理范围大、可避免造成二次污染等^[30]。

3.2.3 超声再生法

超声法是一种符合绿色化学工业未来发展理念、具有良好应用前景的一项新技术。在超声波的作用下吸附质和吸附剂之间的物理结合作用被减弱^[31]。众所周知,超声是一种清除环境中污染物的方法,借助超声在液体中产生的物理和化学作用,可以有效地促进清洁、降解和提取反应的进行。超声波功率、处理时间对提高活性炭的再生效率起着重要的作用。试验发现,当超声波的功率为220 W,超声处理时间为120 s时,活性炭的再生效果最好^[32]。

3.2.4 微波辐照再生法

微波辐照再生法的基础是热再生法,但比热再生活性炭提供了更加精确的炭床温度、短暂的再生时间和较少的能量消耗,并能提高再生活性炭的吸附量。其原理是以电为能源,利用微波辐照加热活性炭,使活性炭上的污染物发生脱附或分解,从而实现活性炭的再生。张立强等^[33]发现辐射微波辐照再生是脱硫活性炭再生的有效手段,在合适的辐射功率下,经过多次循环吸附再生后,活性炭仍然保持较高的吸附容量。王宝庆经试验发现,微波再生次数对再生活性炭的吸附性能影响不大。相对传统的加热方式,微波解吸再生吸附剂对于酒精这类极性物质是一种经济的选择,并且在含极性有机物的废水处理中有广泛的应用前景^[34]。微波辐照再生法操作时间短、过程能耗低、设

备结构简单、加热不需要经过中间媒体、加热速度快且均匀。但是,在微波加热有机物脱附和降解的过程中,会有未知中间产物生成。

3.2.5 超临界流体再生法

超临界流体(SCF)是指其热力学性质,即温度和压力都处于临界点以上的液体。利用 SCF 作为溶剂,将吸附在活性炭上的有机污染物扩散,溶解于 SCF 之中。根据流体性质依赖于温度和压力,可以将有机物与 SCF 有效分离,达到再生的目的。再生过程可间歇操作也可连续操作^[35]。目前超临界流体主要为 CO₂。研究表明,在 CO₂ 的临界点附近,再生效率的变化很大,对未被烘干的活性炭,则需要延长其再生时间^[36]。

3.2.6 联合工艺再生法

由于新型的再生技术仍有不足,在新型再生技术基础上研究联合工艺是一个重要的发展方向。张峰等^[37]经试验发现利用微波-超声波联合工艺对吸附饱和的活性炭进行再生处理,活性炭再生效率可达 95.8%。同时,研究了再生处理前后的活性炭对苯酚的吸附行为,发现再生前的活性炭吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型,饱和吸附量为 156.6 mg/g;再生后的活性炭吸附行为符合 Freundlich 等温吸附模型,为多层吸附。联合工艺能够最大程度上提高活性炭的再生效率,减少活性炭吸附性能的损失,因此,其必将成为今后的研究热点和方向。

4 结语

活性炭微孔较多,大中孔不足,限制了染料大分子的吸附,这就需要我们争取在活化方法上扩大微孔,使之可以容纳大分子,让活性炭在废水净化中发挥更大的作用。

活性炭用量大,迫切需要经济实用的再生技术。虽然传统再生技术成熟,但经济性、通用性和有效性都存在明显的缺陷,因此新型活性炭再生技术替代传统再生技术具有必然性。而在新型活性炭再生技术的基础上采用联合工艺也将逐渐成为今后的研究方向。

参考文献:

[1] 范延臻,时双喜,王宝贞.美国饮用水标准和最有效技术[J].给水排水,2001,4(27):18-20.

[2] 李子龙,马双枫,王 栋,等.活性炭吸附水中金属离子和有机物吸附模式和机理的研究[J].环境科学管理,2009,34(10):88-92.

[3] 阮 晨,黄 庆.活性炭吸附法去除印染工业废水色度的

试验与研究[J].四川环境,2006,25(4):29-34.

[4] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.

[5] 李凤懿,谭君山.活性炭吸附法处理染料废水研究的进展概况[J].广州环境科学,2010,25(1):5-8.

[6] 苗 健,高 琦,许思来.微量元素与相关疾病[M].郑州:河南医科大学出版社,1997.

[7] 薛 锐,赵美玲.印染废水脱色的研究进展[J].环境科学与管理,2005,30(3):30-33.

[8] 程 磊,白晓龙.活性炭吸附对水中亚甲基蓝染料脱色的影响[J].中国资源综合利用,2015,33(11):29-32.

[9] 白晓龙,杨春和,姚进一.废水超声辅助活性炭处理两种不同染料的研究[J].工业安全与环保,2015,41(11):37-39.

[10] 陈 镇,欧阳立,汪南方,等.改性竹炭对活性染料废水的吸附脱色性能研究[J].上海化工,2015,40(4):13-16.

[11] 张晓璇,叶李艺,沙 勇,等.活性炭吸附法处理染料废水[J].厦门大学学报,2005,44(4):542-545.

[12] 陆朝阳,王学江,张全兴,等.树脂吸附法处理分散蓝 NKF 脱磺母液[J].化工环保,2002,22(6):342-346.

[13] 李欣珏,钱飞跃,李 暮,等.活性炭吸附对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果[J].环境化学,2009,28(3):396-397.

[14] 唐首锋.介质阻挡放电再生活性炭及其反应器放大研究[D].大连:大连理工大学,2003.

[15] 李玉仙,王 敏,曹 楠,等.活性炭结构性能与去除有机物效果关联性分析[J].城镇供水,2012,(1):71-76.

[16] 迟守娟,黄守春.活性炭吸附废水中铬黑 T 的研究[J].广州化工,2014,42(4):83-85.

[17] 李欣珏.活性炭吸附对印染废水生化出水中各类有机物去除特性研究[D].上海:华东理工大学,2012.

[18] 徐 啸,刘伯羽,邓正栋.活性炭吸附重金属离子的影响因素分析[J].能源环境保护,2010,24(2):48-50.

[19] 张跃东.活性炭吸附在废水处理中的应用[J].河北化工,2011,18(1):49-50.

[20] 李 东,韩 敏.活性炭吸附在废水处理中的应用[J].洛阳理工学院学报,2008,18(1):33-35.

[21] 杨 娜,叶树强,周朝勇.活性炭吸附在工业废水处理中的应用[J].企业技术开发,2016,35(6):49-50.

[22] 陈芳艳,唐玉斌,茅新华.活性炭纤维对水中重金属离子的吸附研究[J].辽宁城乡环境科技,2002,22(2):22-23.

[23] 张淑琴,童仕唐.活性炭对重金属离子铅镉铜的吸附研究[J].环境科学与管理,2008,33(4):91-94.

[24] 刘 冰,余国忠,古 励,等.混凝和活性炭吸附去除微污染水源水中 DON 的研究[J].环境科学,2013,34(4):1392-1401.

[25] 谢 冰.超声波作用下有机污染物的降解[J].水处理技术,2000,26(2):114-119.

[26] 李惠民,邓兵杰,李晨曦.几种活性炭再生方法的特点[J].化工技术与开发,2006,35(11):21-24.

[27] 陈玲,熊飞,张颖,等.非均相催化湿式氧化法再生活性炭实验[J].环境科学,2003,24(4):150-153.

[28] 李光明,王华,陈玲,等.多相催化湿式氧化法再生活性炭反应条件[J].同济大学学报,2004,32(5):636-639.

[29] 张会平,叶李艺,傅志鸿,等.活性炭的电化学再生技术研究[J].化工进展,2001,(10):17-20.

[30] 秦玉春,王海涛,朱海哲.活性炭的再生方法[J].炭素技术,2001,(6):29-31.

[31] 奚红霞,李忠,谢兰英.超声波对活性炭吸附苯酚相平衡的影响[J].化学工程,2001,29(5):10-13.

[32] 康文泽,李艳伟,郑刚.超声波法活性炭再生研究[J].煤炭技术,2011,30(2):3-5.

[33] 张立强,崔琳,王志强,等.微波再生对活性炭循环吸附SO₂的影响[J].燃料化学学报,2014,42(7):890-896.

[34] 王宝庆.活性炭吸附—微波解吸回收淡酒液中酒精的试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2001.

[35] 吴奕.活性炭的再生方法[J].化工生产与技术,2005,12(1):20-23.

[36] 张颖,李光明,陈玲,等.活性炭再生技术的发展[J].化学世界,2001,(8):441-444.

[37] 张锋,赵立芳.微波—超声波联合再生活性炭及其用于处理含酚废水[J].石油化工,2012,41(11):1312-1316.

Application of Activated Carbon in Printing and Dyeing Wastewater Treatment and Its Recovery Status

MA Hong-xia, ZHANG Jing-jing, ZHENG Yan-jun, CUI De-fu, LIU Xian*
(College of Textiles and Clothing, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The research status on the treatment of chroma, COD(chemical oxygen demand), DON (nitrogen compounds), organic pollutants and heavy metal pollutants by active carbon adsorption method was detailed. The regeneration methods of activated carbon were introduced. The advantages and disadvantages of various regeneration methods were pointed out, and the development of activated carbon regeneration technology was prospected.

Key words: activated carbon; adsorption method; printing and dyeing wastewater; regeneration method

(上接第 27 页)

参考文献:

[1] 骆顺华. 粘合衬在服装生产中的应用[D]. 天津:天津工业大学,2006:1-2.

[2] 曾燕,曹平,邵福,等. 纯棉机织物黏合衬的无甲醛防缩整理[J]. 印染,2014,40(20):28-31.

[3] 孙晓婷,陈韶娟,张雪,等. 黏合衬的发展及其思考[J]. 产业用纺织品,2014,(12):29-34.

[4] 王春梅,李朝晖,杜淑芳. 衬布超低甲醛整理[J]. 上海纺织科技,2000,28(4):46-47.

Produce of Napped Cotton Fusible Interlining

LI Nan-nan¹, CAO Ping¹, ZHU Hong-yao¹, WANG Chun-mei^{2,*}

(1. Nantong Haihui Science and Technology Development Co. Ltd., Nantong 226011, China;
2. School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The production process of napped cotton fusible interlining was introduced. The key factors affected the product property were analyzed. The product performance test showed that the free and hydrolyzed formaldehyde content was not exceeded 35 mg/kg, the dimensional change rate was -1.0%~+0.5% in warp and weft direction after washing.

Key words: cotton fabric; napped fusible interlining; production technology

2017年1—3月中国纺织纱线织物进口大减

中商情报网讯 据中商产业研究院大数据库显示:2017年3月中国纺织纱线、织物及制品进口金额15.6亿美元,同比增长11.3%,增速环比降低3.8个百

分点。1—3月,我国纺织纱线、织物及制品进口金额达40.4亿美元,同比减少82.8%。