

染料行业废水无害化处理技术现状及发展趋势

鞠雪敏^{1,2}, 罗莉涛^{1,3,4*}, 张鸿涛^{1,3,4}, 黄守斌¹, 李俊¹, 向莹⁴

1. 清华大学环境学院, 北京 100084
2. 清控环境(北京)有限公司, 北京 100084
3. 华北理工大学建筑工程学院, 唐山 063210
4. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084

摘要 精细化工中染料行业废水的治理已成为制约行业可持续发展的瓶颈问题。针对染料行业废水的污染物成分复杂、有毒有害成分高、难生物降解等特征, 综述了物理法、化学法、生物法以及集成工艺技术等常用的无害化处理技术, 展望了染料行业废水无害化处理技术的发展趋势。

关键词 染料废水; 物理法; 化学法; 生物法

精细化工是石油和化学工业的重要组成部分, 可分为农药、染料、涂料等传统领域和食品添加剂、电子化学品等新领域。染料行业是精细化工行业的重要组成部分, 染料、农药和无机精细化学品等行业的产值之和约占精细化工总产值的20%。“十三五”期间, 中国染料年产量在77万~93万t, 约占世界总量的70%^[1]。

染料制造过程中会产生大量高污染负荷废水。截至2015年, 中国染料废水年产量已达3亿t^[2]。中国染料制造业原料种类多、生产流程长、产品收率

低, 产生的废水具有成分复杂、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)含量高、色度深、高盐高毒、难生物降解等特点^[3], 治理难度大、成本高。该类废水若直接排放或不达标排放, 会引发严重的环境污染事件, 威胁所处流域的水环境安全。

包括染料行业在内的精细化工行业是中国经济实现跨越发展、走向国际市场的重要产业, 但高浓高盐有机废水无害化处理严重制约了行业发展。近年来国家陆续提出多项政策以加强染料废水治理, 《水污染防治行动计划》明确指出全面控制污染

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: “十三五”水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07102002, 2018ZX07402005)

作者简介: 鞠雪敏, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制与治理, 电子信箱: juxm19@mails.tsinghua.edu.cn; 罗莉涛(通信作者), 副教授, 研究方向为水污染控制与治理, 电子信箱: mhlppht6184@126.com

引用格式: 鞠雪敏, 罗莉涛, 张鸿涛, 等. 染料行业废水无害化处理技术现状及发展趋势[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 45-54; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.17.006

物排放,专项整治包括染料行业在内的十大重点行业^[4];《“十三五”生态环境保护规划》对印染行业提出达标排放限期改造要求^[5];《国家危险废物名录(2021年版)》继续将染料废物列为危险废物^[6]。

染料废水的常用处理方法很多,但均存在运行成本高、处理效果不理想等问题。且随着需求提高,染料制造逐渐朝着抗生物降解、抗氧化、抗光解等方向发展,现有的废水处理技术已经不能支撑染料行业持续发展,亟待开发更高效的染料高浓高盐废水无害化处理技术。

1 染料废水特征

染料按化学结构可分为偶氮染料、蒽醌染料、芳基烷染料和硝基染料等^[7]。染料制造主要是先以苯、甲苯、萘、蒽等芳烃为基本原料制成染料中间体,再经过重氮化、偶合及硫化等一系列过程生成^[8]。中国染料制造过程中产生的染料废水一般具有以下特征。

1) 水量水质变化大。精细化工具有间歇排放的特点,导致排出的废水水质和水量均会随加工染料的品种和产量变化。

2) 成分复杂。染料废水主要来源于剩余原料、染料中间体和其他产品的废母液^[3],染料产品在分离精制和水洗过程中产生的过滤液、洗涤水^[9],以及设备、车间的清洗废水和生活污水等。同时为了提高染料性能通常会加入增稠剂、交联剂等化学物质^[10],导致染料废水成分更加复杂,可能含有氨基物、苯胺等有机物和氯化物、硫化物等无机物,以及铅、汞、砷等重金属^[3]。

3) COD和盐含量高,难生物降解。以重要中间体H酸为例,每生产1 t H酸会产生28 t含酸和有机物的废水,COD高达7万~8万 mg/L,而且含有大量的硫酸钠盐(6 t/t产品),可生化性差,极难处理。

4) 毒性较大。废水中的萘类、蒽醌类和苯类等芳香官能团可被取代生成芳香族硝基化合物、芳香族卤化物等^[3],可能具有“三致”作用。如在生产中间体二硝基苯和间二苯胺时会产生大量硝基苯磺酸盐高毒废水。

正是由于具有以上特点,染料废水无害化处理难度较大、成本较高。常用的处理方法主要包括物理法、化学法、生物法以及以上不同方法的集成工艺等。

2 染料废水无害化处理技术现状

2.1 物理法

物理法可以对废水中的组分进行初步分离,在一定程度上降低废水COD含量和色度。

2.1.1 吸附法

吸附法是指利用具有特殊官能团或多孔结构的吸附剂对污染物分子进行富集,再通过升温、降压等方法分离^[11],可以有效去除废水中的色度、重金属离子和有机物。常用的吸附剂主要有活性炭、树脂、粉煤灰和膨润土等^[12]。

吸附处理是常用的染料废水处理方法,但若吸附剂在吸附饱和后无法实现脱吸附再生,则会被作为危险废物处理,成本极高。因此相关研究逐渐集中于如何提升吸附剂的吸附容量、降低吸附剂的再生成本、提升重复利用率,主要从调整吸附剂的制备原料、改进吸附剂的制备工艺、研发吸附剂的高效低成本再生方法等方面展开。表1介绍了针对不同类型吸附剂的研究^[2,10,13-19]。

2.1.2 膜分离法

膜分离法主要是利用微滤、纳滤、超滤和反渗透等膜的选择透过性,截留去除废水中的无机盐和有机物等污染物^[20]。

污染物堵塞导致膜通量逐渐降低,因此研究者开始有针对性地对膜表面进行改性。莫嘉豪等^[21]以超滤膜为基底,以碳纳米管、漆酶为添加剂,采用物理吸附和混合过滤方法制备出一种仿生功能膜,发现2种添加剂可形成均匀多孔的仿生层,提高膜的吸附过滤性能,赋予膜酶促降解特性,且该仿生功能膜的抗污染能力更强、使用寿命更长。

2.1.3 超声波法

超声波法是指在超声波作用下,水中局部区域形成高温高压环境使污染物发生热解,同时产生HO⁻,将大分子有机物氧化成小分子或自由基^[22],在

表1 吸附法处理染料废水处理

吸附剂	处理染料类型	处理效果
磷酸浸渍柠檬皮制新型吸附剂	藻红B, 罗丹明B	可有效去除染料, 可用0.1 mol/L NaOH溶液进行吸附剂再生
桉树种子经H ₂ SO ₄ 和超声波改性制纳米零价铁堆积吸附剂	孔雀石绿	热稳定性较强、染料去除率达99.41%
制备花生壳磁性活性炭	孔雀石绿	热再生可将污染物变为吸附剂碳骨架的一部分、提高循环吸附量
用水热炭化再生废活性炭	染料结晶废母液	再生率超60%, 再生后可去除40% COD和95%色度; 经5次吸附/再生循环后的再生率55%
紫外光固化法合成褶皱状丙烯酸类树脂, 加入埃洛石纳米管改性	甲基紫, 亚甲基蓝, 甲基橙	吸附性和机械性增强
交联树脂135-I-EDA	橙G	最大吸附容量远高于商用树脂H-103
有机酸/无机碱/超声辅助联合法提取高纯度SiO ₂	亚甲基蓝, 孔雀石绿染料	出去率均超99%, 重复使用性好
共沉法制磁性Fe ₃ O ₄ /膨润土	亚甲基蓝模拟废水	平均孔径和孔体积增大, 最大吸附量提高65%
制备膨润土基吸附颗粒	亚甲基蓝	染料去除率达98.71%; 乙醇作解吸剂, 吸附剂循环利用性能较好

水分子快速的热运动下迅速絮凝, 从而降低有机污染物浓度^[23]。

超声波法常作为辅助与其他工艺联合使用。许锦香等^[24]利用超声辅助活性炭处理3 mg/L亚甲基蓝模拟染料废水, 发现在最适条件下的染料去除率可达96.36%。

2.1.4 萃取法

萃取法是利用污染物在水和萃取剂中具有不同的溶解性, 通过不溶或难溶于水的溶剂将染料分子从废水中分离出来^[25]。

萃取法的关键在于萃取剂的选取和设计, 文晨等^[26]构建了三辛胺-二(2-乙基己基)磷酸酯-磺化煤油复合萃取剂去除活性红K-7B染料, 实验发现在最适条件下对染料的萃取率达到87.6%、染料溶质分配比为32.5, 以15% NaOH作为洗脱剂可回收94.3%萃取剂, 且循环使用3次后的脱色率仍高于80%。

2.1.5 磁分离法

磁分离法是利用废水中杂质污染物自带的磁性或者外加磁性颗粒的磁性, 借助外加磁场实现污染物分离。由于废水中含有较多无磁性或弱磁性的水溶性污染物, 因此通常需要借助其他工艺改变

废水中污染物的溶解性。

磁分离常作为辅助或改性手段与其他技术联合使用, 贺平^[27]用CoFe₂O₄制备得磁性纳米复合物C/CoFe₂O₄, 性质表征显示该磁性吸附剂具有高比表面积和多孔结构、饱和磁化强度更强, pH值在3~11的范围内对阴、阳离子型(刚果红、亚甲基蓝)染料均具有较好的吸附效果, 且在外加磁场作用下可以迅速分离。

综合以上物理法处理染料废水的研究概况, 表2对各方法的应用特点进行了总结, 并对今后的研究重点提出展望。

2.2 化学法

化学法可以利用化学试剂和污染物发生反应, 对废水中的污染物进行转化、降解。

2.2.1 化学絮凝法

化学絮凝法是指利用絮凝剂产生压缩双电层, 使废水中的染料分子和悬浮物失稳并相互碰撞形成絮凝体, 以沉淀分离去除废水色度和部分COD。该法对非水溶性染料废水的处理效果较好^[29]。

为了增强絮凝效果, 逐渐开发出经过改性的更高效的絮凝剂。刘冰枝^[30]采用溶剂热法合成Fe₃O₄磁性纳米颗粒, 再通过乙烯基改性制备得磁性复合

表2 物理法处理染料废水工艺特点

工艺	反应条件	优点	不足	研究重点
吸附法	吸附剂	脱色效果好	处理较低浓度废水,选择性高,易饱和,再生费用高	研发高效廉价的吸附剂,活性炭再生关键技术
膜分离法	杀菌剂,还原剂等 ^[28]	脱色率高,染料回收,无二次污染	膜易污染,设备费用高	膜改性,工艺联用
超声波法	超声波	反应条件温和,降解迅速,适用范围广	成本较高,技术含量较高	与其他工艺联用
萃取法	萃取剂	可用于高浓度废水	萃取剂选择性,存在二次污染	萃取剂的回收再生,萃余液深化处理
磁分离法	磁场,磁性颗粒	高效环保,成本低	对大部分水溶性污染物去除率低	作为预处理协助其他工艺

絮凝剂 Mag@PIA-g-CS, 检测发现该絮凝剂具有良好的耐酸性,且经过5次絮凝/再生循环仍能保持较好的染料去除效果。

也可以通过添加其他环境友好的助剂提升絮凝效率。Le等^[31]从火龙果皮中提取出黏质,协助聚合氯化铝连续絮凝处理染料废水,发现该提取黏质在pH值6~9的范围内可保持化学性质稳定,且在最适条件下添加该黏质可以提高浊度去除率,同时减少絮凝剂用量。

2.2.2 高级氧化法

高级氧化法的基本原理是通过电、光和磁等过程产生·OH,将结构稳定、难被微生物分解的有机分子降解转化为CO₂、H₂O等无害物质或其他低毒易降解物质^[32]。

臭氧氧化法是在催化剂的作用下,臭氧直接氧化有机物或者产生·OH破坏污染物分子结构,进行污染物降解^[33]。

Fenton氧化法是Fe²⁺在酸性条件下催化H₂O₂分解,生成·OH氧化分解难降解有机物,同时Fe²⁺转化成Fe³⁺与有机物发生混凝^[31]。随着研究的深入,光、电、超声等逐渐被引入,如电Fenton法可以利用溶解氧在阴极还原得到H₂O₂^[34],解决了传统Fenton法中存在的H₂O₂的运输成本和风险问题。

湿式氧化法是在高温(125~320℃)高压(0.5~20 kPa)条件下,用空气或氧气氧化分解有机物^[35]。在此基础上发展出了投加稳定高效的氧化剂的湿式催化氧化法。

光催化氧化是在光激发和催化剂的作用下,固体半导体材料表面的电子发生跃迁生成具有强还原能力的光生电子和强氧化能力的空穴,氧化物表面的水分子与空穴作用形成·OH^[36]氧化分解有机污染物。

低温等离子体技术是低温等离子在高压电作用下放电,产生大量·OH、·H等活性粒子^[37]降解污染物,近年来引起了较多关注。

超临界水氧化法是利用水在超临界状态($T > 374.1^{\circ}\text{C}$, $p > 22.1 \text{ MPa}$)下能与有机组分和氧化剂互溶^[38],以超临界水为介质、以O₂或H₂O₂为氧化剂,在高温(400~600℃)高压(30~50 MPa)下迅速将有毒难降解的有机物彻底氧化^[39]。

表3^[40-46]对常用的高级化学氧化法研究进行了举例说明。

2.2.3 电化学法

电化学法的基本原理是选择有催化氧化功能的活性电极,通过电催化等过程在阳极表面产生·OH,从而对染料废水进行快速降解^[47]。

电解氧化法是在外加电场作用下,金属氧化物阳极材料发生电解作用产生·OH等自由基,自由基直接或转变为其他物质间接氧化有机污染物^[48]。王宇静^[36]采用脉冲电沉积法制备出经改性的Ti/PbO₂-CNT-Fe电极,发现该电极对甲基橙的去除率可达98.96%,电催化性能和电极使用寿命均得到了提高。

电絮凝法是铝或铁阳极在电流作用下溶解生

表3 高级氧化法处理染料废水处理

方法	研究工艺	处理染料废水	反应条件	处理效果
臭氧氧化法	臭氧氧化	孔雀石绿	pH 值为 3, 反应 10 min	染料降解率 86%, TOC 去除较差
Fenton 氧化法	制得 $\text{Cu}^{2+}/\text{F}^-/\text{H}_2\text{O}_2$ 均相体系催化剂	罗丹明 B	1.5 mmol/L Cu^{2+} , 7.5 mmol/L F^- , 20 mmol/L H_2O_2 , 50℃, 无需调节 pH 值, 反应 1 h	脱色 99.1%, 对多种有机染料催化降解效果较好
	碳毡电芬顿法(钛板/石墨毡)	罗丹明 B 染料	200 mL/min 氧气流量, 30 mA 电流, 10 mg/L FeSO_4	染料降解率 89.3%
湿式催化氧化法	LaNiO_3 钙钛矿催化剂	活性黑 5	温度 50℃、空气流速 0.61 L/min, 催化剂 1 g/L, pH 值为 3、反应 2 h	染料降解率 65%、脱色率 89%, 处理后染料溶液的植物毒性减弱
光催化氧化	用溶剂热法合成石墨烯-二氧化钛复合材料	酸性橙 7 模拟废水	pH 值为 2.7, 紫外光照射 20 min	光生电子和空穴的复合率降低, 材料在重复使用 3 次后的染料去除率为 98%
低温等离子体技术	自制线筒式介质阻挡放电等离子体反应器	甲基橙	电压 17 kV, 频率 275 Hz, 初始 pH 值为 2.95, 处理 20 min	放电等离子体的传质效率提高, 染料去除率 86%
超临界水氧化法	H_2O_2 作氧化剂处理有机废水	分散蓝 56	390℃, 25 MPa, H_2O_2 裕度 3, 停留 18.75 s	COD 和色度去除率分别可达 90% 和 99%

成相应的氢氧化物,可凝聚去除水中的胶体物质^[49]。Hendaoui 等^[50]用连续电絮凝法去除靛蓝染料,实验以铁做电极,设置了 2 个反应池分别进行进水反应和絮体沉降,结果表明在最适条件下的脱色率为 93.9%,可在短时间内以低成本净化废水。

内电解法是以铸铁屑等还原性物质为阳极、其他惰性材料为阴极,在外加电场作用下阳极电解生成 Fe^{2+} 以还原废水中的氧化性污染物^[49]。可以往其中加入催化剂或者助剂优化处理效果。潘霏等^[51]向 Fe/C 和 Fe/Cu 二元内电解体系中添加铝形成三元内电解体系,并用其处理亚甲基蓝模拟染料废水,实验发现 2 个三元体系的电子受体增多、污染物向电极表面传质速率显著加快,体系的适宜 pH 值范围更广、对染料的去除效果更好。

综合以上化学法处理染料废水的研究概况,表 4 对各方法的应用特点进行了总结^[52],并对今后的研究重点提出展望。

2.3 生物法

生物法是利用微生物对水中的污染物进行吸附、絮凝和降解。该法低耗能、无二次污染,但不能彻底降解部分染料分子^[53],且微生物受 pH 值、染料

浓度等外界因素影响较大^[10]。

2.3.1 好氧法和厌氧法

好氧法是在有氧条件下,利用好氧微生物(兼性微生物)自身代谢降解有机污染物,将其转化成无害稳定的小分子物质^[54]。由于染料废水的可生化降解性较差、且废水中常含有毒物质,因此好氧法对于染料废水的污染物降解不彻底,且会产生大量污泥。

厌氧法是在无氧条件下,利用厌氧微生物将废水中难降解的有机物分解成 CH_4 或 CO_2 等小分子的过程^[55]。Zhang 等^[56]分别用厌氧平板陶瓷膜生物反应器(AnCMBR)和上流式厌氧污泥床(UASB)处理高浓度染料废水,发现 AnCMBR 内可降解活性染料的微生物占比更高,对 COD、总氮和总磷的去除率更高、 CH_4 产量更多。厌氧法能有效处理高浓度染料废水、可产沼气能源、剩余污泥产量低,但运行条件较为严苛、且存在产生臭气的问题。

厌氧/好氧法可以使难生物降解的污染物在水解酸化后进一步被矿化,邱斌^[57]设计了一套厌氧升流式生物滤池/好氧膜生物反应器组合工艺,在厌氧生物滤池底部投加填料形成生物膜,处理毒性较

表4 化学法处理染料废水工艺特点

方法	反应条件	所需药剂	优点	不足	研究重点
化学絮凝法	—	絮凝剂	成本低,处理量较大,操作方便,反应迅速	对可溶性化合物的去除差,产生污泥	提升絮凝能力,减少絮凝剂用量
臭氧氧化法	臭氧发生器	臭氧, 催化剂	不产生污泥,无二次污染,占地面积小	臭氧利用率低,工艺要求严格,耗电量大,维修成本高	与其他技术联用以提升氧化速率
Fenton 氧化法	酸性环境	芬顿试剂	反应迅速,降解彻底	适用 pH 值偏低,会产生大量污泥	与其他技术耦合克服缺点、提高去除率
湿式(催化)氧化法	高温高压	催化剂	反应迅速(15~20 min),二次污染少	产生有机酸中间产物、对设备材料要求较高	优化非均相催化剂
光催化氧化	光源	催化剂	条件温和,降解彻底,无二次污染	光源选取,耗时长,纳米催化剂回收难,成本高	更大规模试验与实际应用
低温等离子体技术	高压电源、曝气	—	设备简单,成本低,以废治废,反应迅速彻底、无二次污染	反应速度较慢,受 pH 值影响较大	提高放电等离子体的传质效率
超临界水氧化法	高温高压	水、O ₂ 或 H ₂ O ₂	应用广,反应迅速,氧化彻底,无二次污染,不需外界供热	酸类腐蚀设备,沉析盐堵塞,成本难预估	根据水质选取合适材质,增强工业性应用研究
电解氧化法	电场	可投加 H ₂ O ₂	设备小,脱色迅速,无二次污染	耗电和耗材量大,电流效率不高	开发高效的电极材料或催化材料
电絮凝法	电场	—	设备简单,产泥量低	能耗高,阳极形成氧化膜影响处理效率	优化电极结构和排布,改进电源供电方式防止钝化
内电解法	电场	—	操作简单	电极表面逐渐沉积钝化,电极材料消耗快	优化电极,扩大电位差,加快染料降解

强的偶氮染料离子红废水,结果表明在升流式曝气生物滤池(UABF段)可以对染料进行脱色并降解脱色产物苯胺类物质,而移动床膜生物反应器(MBBR)则可以将前段出水中的剩余苯胺类物质进一步降解。

2.3.2 微生物吸附法

微生物吸附法是在一定营养和 pH 值等条件下,利用真菌、细菌和藻类等微生物的结构或成分特征,经螯合、络合等作用^[58]吸附去除废水中的重金属离子^[59]和染料等污染物,有着原料廉价易得、操作简单等优点。

吸附菌的机械强度较低,不利于实际应用。段正洋^[60]对面包酵母吸附剂进行不同程度的化学改性,发现制得的黄原酸改性 Y-β-CDP 吸附剂(X-

Y-β-CDP)对重金属离子 Cd(II)和染料亚甲基蓝均有较好吸附性能,且在二元体系中亚甲基蓝的存在可以提升对 Cd(II)吸附的吸附效果。

2.3.3 固定化细胞技术

固定化细胞技术是通过表面吸附、交联、包埋和共价固定等方法,将游离细菌固定在不溶性载体上^[61]。常用的固定化载体材料有活性炭等无机材料、聚乙烯醇等有机材料^[62]和海藻酸钠-石墨烯等复合载体。

普通生物法容易受环境因素影响,采用固定化细胞技术可以提高微生物细胞浓度、增强微生物的环境耐受性,强化染料废水处理效果。李晶莹^[63]分离纯化出孔雀石绿和结晶紫的优势降解菌,实验发现浓度 8% 的聚乙烯醇和 2% 的海藻酸钠在 6% 氯

化钙溶液中交联 18 h,可以得到性能较好的固定化细胞颗粒,所得颗粒在降解染料时受温度影响较小、能适应的 pH 值范围更广。

固定化细胞较游离细胞有更多优势,今后需要开发经济实惠、传质性能好、机械强度高且不会对微生物活性造成不良影响的载体。

2.4 集成技术

在高浓高盐有机废水的实际处理过程中,使用单一方法通常难以达到或维持目标水质,因此研究者们开始将不同工艺进行结合研究。表 5^[64-69]对集成工艺处理染料废水相关研究进行了举例说明。

表 5 组合工艺处理染料废水

集成工艺	染料废水类型	反应条件	处理效果
Fenton-絮凝	实际染料废水	脱色 40℃, pH 值 3, 400 mg/L H ₂ O ₂ 、400 mg/L Fe ²⁺ , 60 min; 絮凝 pH 值 8~9, 60~100 mg/L 聚合氯化铝, 10 mg/L 阳离子聚丙烯酰胺	COD 去除 95%, 色度去除 99%, 浊度去除 99%
电凝聚-吸附	实际染料废水	铝作电极、颗粒活性炭作吸附剂	COD 去除 98.33%, 浊度去除 100%, 色度去除 98.37%
电解-微生物燃料电池	偶氮染料	电压 2.0 V	电解有效破坏重氮基团; COD 去除 86%, 色度去除 91%, 产电
海绵铁还原-活性炭吸附	三苯甲烷染料, 偶氮染料	30 g/L s-Fe ⁰ , 超声频率功率 200 W, 反应 2 h	染料脱色率高于 90%, 活性炭微波辐射再生效果好
电生物-水解-接触氧化	偶氮染料	电流 0.024 mA/cm ²	生物活性增强, 污染物去除率提高, 总投资小
电催化氧化-混凝-超滤	实际染料废水	pH 值为 3, 电流 44 mA/cm ² , 电极间距 3 cm, 曝气 0.8 L/min	COD 去除 60.9%, 色度去除 100%

3 结论

经过实验室研究和工程应用,如今已经发展出了各种各样针对染料废水的处理方法,在今后的研究中需注重提升处理效果、降低处理成本、避免二次污染。

1) 持续优化工艺,加快高浓高盐有机废水集成技术与成套设备开发与工程化示范。应继续利用好生产工艺、检测技术、物理化学生物材料等相关领域的发展,提升染料废水处理工艺的处理效果或扩大其适用范围。同时应根据行业高盐、高浓有机废水特征,集成多项关键单元技术,逐渐形成标准的行业废水无害化处理成套工艺设备,并进行工程示范和推广。

2) 注重开发废盐资源化综合利用途径。染料高含盐废水经蒸发等结晶工艺处理后会得到含 NaCl、Na₂SO₄等无机盐和有机污染物的混合物,通

常含有毒有害物质、有强烈的刺激性气味。目前精细化工行业的废盐主要通过洗盐法、高温热解法、沉淀法和填埋法处理,这些方法各有优缺点。因此亟需研制废盐资源化成套技术设备并进行产业化推广。筛选适用于行业废盐的资源化关键单元技术并建立集成技术,进行技术验证和推广应用,为解决废盐出路问题提供保障。

3) 建立精细化工废水处理规范、指南和标准。目前国家缺乏精细化工行业高浓度、高盐有机废水无害化处理与废盐资源化利用的相关技术规范和指南,更没有相应的污染防治规范和资源化利用产品的标准,不利于企业解决问题。因此亟需制定相应的技术规范、指南和标准,为含盐有机废水的无害化处理和废盐的资源化打通流程,系统解决含盐废水和废盐的资源化问题,同时通过标准体系建设为副产工业盐探索合法化出路。

参考文献(References)

- [1] 中国产业信息. 2019年中国染料制造业运行状况及发展趋势分析[EB/OL]. [2020-12-20]. <https://www.chyxx.com/industry/202008/889124.html>.
- [2] 任丹. 水热炭化对吸附处理染料废水产生的废活性炭的再生效果[EB/OL]. [2020-12-20]. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2020.08.05>.
- [3] 曾伟. 改性氧化石墨烯材料制备及其对水中亚甲基蓝染料的吸附性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [4] 国务院关于印发水污染防治行动计划的通知[EB/OL]. [2020-12-20]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-04/16/content_9613.htm.
- [5] 国务院关于印发“十三五”生态环境保护规划的通知[EB/OL]. [2020-12-20]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-12/05/content_5143290.htm.
- [6] 生态环境部. 国家危险废物名录(2021年版)[EB/OL]. [2020-12-20]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk02/202011/t20201127_810202.html.
- [7] 吕红. 蒽醌染料中间体对偶氮染料脱色的促进作用及其好氧降解[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [8] 唐聪. 基于三维电极-电Fenton法处理染料废水的研究[D]. 上海: 东华大学, 2018.
- [9] 赵姗姗. 电气石的水处理特性及对染料废水脱色的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [10] 蓝艳皎. 紫外光固化丙烯酸类树脂的制备及对染料废水的吸附研究[D]. 南宁: 广西民族大学, 2020.
- [11] 吴泽. 苯甲腈废水的超临界/过热近临界水氧化实验[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [12] Seow T W, Lim C K. Removal of dye by adsorption: A review[J]. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2016, 11(4): 2675-2679.
- [13] Sharifzade G, Asghari A, Rajabi M. Highly effective adsorption of xanthene dyes (rhodamine B and erythrosine B) from aqueous solutions onto lemon citrus peel active carbon: characterization, resolving analysis, optimization and mechanistic studies[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(9): 5362-5371.
- [14] Senthil K P, Varjani S J, Subburaj S, et al. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 716-722.
- [15] 李晓蕾. 磁性生物质活性炭的制备及其对工业染料废水的吸附特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- [16] Yin C, Xu C, Yu W, et al. Synthesis of a novel isatin and ethylenediamine modified resin and effective adsorption behavior towards Orange G[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(2): 801-809.
- [17] 高梦凡. 粉煤灰基吸附剂的制备及其对染料的吸附性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2014.
- [18] 马清亮. 磁性膨润土改性吸附材料的制备及其应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [19] 陈颖颖. 膨润土颗粒材料的制备及其对染料的吸附研究[D]. 厦门: 华侨大学无机化学系, 2019.
- [20] 胡卫强. 印染废水治理的现状与未来[J]. *农业与技术*, 2012(5): 183-184.
- [21] 莫嘉豪, 梁文钟, 周伟坚, 等. 仿生功能膜处理染料废水的研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(7): 51-55.
- [22] 田鑫, 王宏, 陈蓉, 等. 超声前处理强化颗粒及粉末状活性炭吸附处理染料废水[J]. *浙江化工*, 2015, 46(12): 30-34.
- [23] 姜佩. 染料废水处理技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [24] 许锦香, 徐忠, 吴仔朦, 等. 超声辅助活性炭对模拟染料废水处理实验研究[J]. *化学工程师*, 2019(10): 45-48.
- [25] 王美陵. 染料废水的电芬顿处理工艺研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [26] 文晨, 毛率先, 刘文凤. 复合萃取剂脱除废水中的活性红K-7B染料[J]. *天津工业大学学报*, 2018, 37(3): 25-30.
- [27] 贺平. 磁性纳米材料的制备与染料吸附特性[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [28] 武超, 梁鹏飞, 张冲, 等. MVR技术处理高盐废水应用进展[J]. *化学工程与装备*, 2020(2): 202-203.
- [29] 赵哲颖. 基于黄铁矿催化剂异相类Fenton氧化法深度处理印染废水的研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [30] 刘冰枝. 聚羧酸-壳聚糖基新型絮凝剂及应用性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [31] Le O, Le N T, Doan V T, et al. Mucilage extracted from dragon fruit peel (*Hylocereus undatus*) as flocculant for treatment of dye wastewater by coagulation and flocculation process[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2020, 2020(4): 1-9.
- [32] 唐晓璐. 高级氧化技术应用于处理染料废水[J]. *广东化工*, 2017, 44(7): 208-209.
- [33] 张微晟, 李光明, 夏凤毅, 等. 高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展[J]. *四川环境*, 2005, 24(5): 72-78.
- [34] 杨天舒. 芬顿法处理高浓度苯甲酸废水及铁泥回用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [35] 王莹. 光协同异相Fenton试剂脱除阴离子染料的研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.
- [36] 王宇静. 钛基PbO₂电极电催化氧化模拟染料废水的实

- 验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [37] 何伟立, 谢国建, 吴昊, 等. VOCs 废气的危害及处理技术综述[J]. 四川化工, 2012, 15(1): 16-18.
- [38] Top S, Akgün M, Kpak E, et al. Treatment of hospital wastewater by supercritical water oxidation process[J]. Water Research, 2020, 185:116279.
- [39] 龚为进. 难降解染料废水治理新技术-超临界水氧化法[J]. 中原工学院学报, 2005(1): 60-62, 68.
- [40] Kusvuran E, Gulnaz O, Samil A, et al. Decolorization of malachite green, decolorization kinetics and stoichiometry of ozone-malachite green and removal of antibacterial activity with ozonation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 133-143.
- [41] 古桃. 铜系催化剂类芬顿氧化法处理染料废水的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [42] 陈晓, 周紫荆, 陈雄建, 等. 碳毡电芬顿降解罗丹明 B 染料废水[J]. 海峡科学, 2020(6): 28-30.
- [43] Palas B, Ersöz G, Atalay S. Catalytic wet air oxidation of Reactive Black 5 in the presence of LaNiO_3 perovskite catalyst as a green process for azo dye removal[J]. Chemosphere, 2018, 209: 823-830.
- [44] 李腾飞. 石墨烯-二氧化钛复合材料制备及其光催化降解橙黄 II 染料废水的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [45] 孙广垠, 宋萌. 低温等离子体技术降解甲基橙染料废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(21): 96-99.
- [46] 马明奇. 超临界水氧化处理复杂成分有机废水特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [47] Nidheesh P V, Gandhimathi R. Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview [J]. Desalination, 2012, 299(4): 1-15.
- [48] 杜利顺. $\text{Ti}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极优化及电解氧化对纳滤处理染料废水的影响[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [49] 张小敬. 海绵铁内电解法预处理偶氮染料废水的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [50] Hendaoui K, Trabelsi-Ayadi M, Ayari F. Optimization and mechanisms analysis of Indigo dye removal using continuous electrocoagulation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2020.07.065.
- [51] 潘霏, 汤传武, 刘立恒, 等. $\text{Fe}/\text{Al}/\text{C}$ 、 $\text{Fe}/\text{Al}/\text{Cu}$ 三元内电解处理亚甲基蓝染料废水[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 37-40.
- [52] 赵瑞强, 雷秀卿, 徐雷金. 电解氧化法去除染料废水的色度[J]. 染料与染色, 2018, 55(2): 55-58.
- [53] Manavi N, Kazemi A S, Bonakdarpour B. The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 375-384.
- [54] 杨芳. 芬顿法和生物法降解染料过程中生物毒性变化研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [55] 熊重铎. 蒽醌染料茜素绿模拟废水的微波无极紫外光催化氧化降解过程的研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [56] Zhang W J, Liu F B, Wang D Q, et al. Impact of reactor configuration on treatment performance and microbial diversity in treating high-strength dyeing wastewater: Anaerobic flat-sheet ceramic membrane bioreactor versus upflow anaerobic sludge blanket reactor[J]. Bioresource Technology, 2018, 269: 269-275.
- [57] 邱斌. 生物膜组合工艺高效处理偶氮染料废水及降解机制的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015.
- [58] 周崎. 白腐真菌培养废弃物吸附阳离子染料的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [59] Durmaz B, Sani F D. Effect of carbon to nitrogen ratio on the composition of microbial extracellular polymers in activated sludge[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10): 221-229.
- [60] 段正洋. 面包酵母基吸附剂的制备及对重金属和染料的吸附特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [61] 刘亭役. 制备方法对 $\text{Co}-\text{TiO}_2$ 双效催化活性的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [62] 冯晓娟. 应用固定化微生物技术处理垃圾渗滤液 DTRO 出水中的氨氮[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
- [63] 李晶莹. 固定化细胞处理三苯甲烷类染料废水的实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [64] Xiao X, Sun Y, Sun W, et al. Advanced treatment of actual textile dye wastewater by Fenton-flocculation process [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017, 95(7): 1245-1252.
- [65] Aouni A, Lafi R, Hafiane A. Feasibility evaluation of combined electrocoagulation/adsorption process by optimizing operating parameters removal for textile wastewater treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 60: 78-87.
- [66] 边喜龙, 于景洋, 王宇清, 等. 电解-微生物燃料电池耦合系统处理染料废水性能[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 59-62.
- [67] 王晓燕. 海绵铁还原耦合活性炭吸附-微波再生技术降解染料废水的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
- [68] 解辰斌, 邢月, 郎佳丽, 等. 某染料有限公司偶氮染料废水工艺设计[J]. 科技风, 2017(13): 135.
- [69] 叶祖芬. 电催化氧化-混凝-超滤复合工艺处理含 PS 黄染料废水的实验研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2010.

Current situation and development trend of harmless treatment technology for dye wastewater in fine chemical industry

JU Xuemin^{1,2}, LUO Litao^{1,3,4*}, ZHANG Hongtao^{1,3,4}, HUANG Shoubin¹, LI Jun¹, XIANG Ying⁴

1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. TSING Holding Environment Co., Ltd., Beijing 100084, China

3. College of Civil and Architectural Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

4. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research institute Co., Ltd., Beijing 100084, China

Abstract Treatment of dye wastewater in fine chemical industry has become a bottleneck restricting the sustainable development of this industry. In this paper, aimed at the characteristics of dye wastewater, e.g. complex pollutant composition, plenty of poisonous and harmful ingredients and poor biodegradability, the commonly used harmless treatment technologies are reviewed, including physical treatment methods, chemical treatment methods, biological treatment methods and combination processes of the above. On this basis, the development trend of harmless treatment technology of dye wastewater is predicted to provide technical guidance for treatment of dye wastewater and promote the green and sustainable development of fine chemical industry.

Keywords dye wastewater; physical methods; chemical methods; biological methods ●



(责任编辑 刘志远)