



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105948318 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201610409201.6

C02F 103/30(2006.01)

(22)申请日 2016.06.08

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105948318 A

CN 1335274 A, 2002.02.13,

张亚平等.光Fenton氧化降解染料阳离子红
GTL.《中南大学学报(自然科学版)》.2008,第39
卷(第4期),

(43)申请公布日 2016.09.21

上海第廿五漂染厂等.分散型阳离子染料的上
染率测试——涤腈混纺织物高温高压一浴法
染色.《印染》.1978,

(73)专利权人 浙江奇彩环境科技股份有限公司
地址 312000 浙江省绍兴市舜江路683号9
楼903室

(72)发明人 李晓伟 安俊芳 王路峰 陈博
张静 陈磊 吴勇前

审查员 黄翠芳

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224
代理人 刘静静

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种阳离子染料废水的资源化处理方法

(57)摘要

本发明提供了一种阳离子染料废水的资源化处理方法,涉及废水处理技术领域,该处理方法包括:(1)在阳离子染料废水中加入有机磺酸化合物进行反应,得到处理液I;(2)对处理液I进行过滤,得到沉淀物I和处理液II,沉淀物I为分散性阳离子染料产品;(3)在处理液II中加入铁盐或亚铁盐,投加双氧水,在光照下进行芬顿氧化,絮凝过滤,完成处理。本发明提供的处理流程简洁,能实现阳离子染料废水中有价值成分的回收利用,有效降解色度以及COD,成本低廉,适用于在工业上推广应用。

1. 一种阳离子染料废水的资源化处理方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 在阳离子染料废水中加入有机磺酸化合物进行反应,得到处理液I;
所述的阳离子染料废水是指染料分子中含季铵阳离子的染料废水;
所述有机磺酸化合物以H酸母液废水、 β -萘磺酸废水或蒽醌染料废水形式添加;
 - (2) 对处理液I进行过滤,得到沉淀物I和处理液II;沉淀物I为分散性阳离子染料产品;
 - (3) 在处理液II中加入铁盐或亚铁盐,投加双氧水,进行芬顿氧化,絮凝过滤,完成处理;
铁盐或亚铁盐的投加量为处理液II质量的0.1~2%;
双氧水的质量分数为25~30%,双氧水投加量为处理液II质量的2~15%。
2. 如权利要求1所述的阳离子染料废水的处理方法,其特征在于,步骤(1)中,所述有机磺酸化合物为含磺酸基团的苯系化合物、含磺酸基团的萘系化合物或含磺酸基团的脂肪族化合物。
3. 如权利要求1所述的阳离子染料废水的处理方法,其特征在于,步骤(1)所述的反应采用超声方式进行。
4. 如权利要求1所述的阳离子染料废水的处理方法,其特征在于,步骤(2)中,过滤方式采用压滤、微滤、离心过滤和负压抽滤中的至少一种。
5. 如权利要求1所述的阳离子染料废水的处理方法,其特征在于,步骤(3)中,双氧水的投加方式为连续投加或间歇性投加。
6. 如权利要求1所述的阳离子染料废水的处理方法,其特征在于,步骤(3)中所述芬顿为光芬顿,所用光源由低压汞灯提供,功率为300~800W。
7. 如权利要求1所述的阳离子染料废水的处理方法,其特征在于,芬顿氧化反应后,向芬顿氧化反应产物中加入絮凝剂,所述絮凝剂为硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铝铁和聚乙烯酰胺中的至少一种,絮凝剂的投加量为处理液II质量的0.00001~0.1%。

一种阳离子染料废水的资源化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,具体涉及一种阳离子染料废水的资源化处理方法。

背景技术

[0002] 阳离子染料分子中带有季铵阳离子,因其分子结构中阳离子部分具有碱性基团,又称碱性染料或盐基性染料。阳离子染料通常色泽鲜艳,水溶性好,是腈纶纤维的专用染料。

[0003] 阳离子染料的水溶性很强、分子量较小,与水分子结合能力强,其生产废水不仅成分复杂,COD_{Cr}浓度高,含盐量高,pH低,而且色度高达几万倍至几十万倍,可生化性差, ρ (BOD)/ ρ (COD)为0.2~0.4,有的甚至更低。据统计,每生产1t染料,要随废水损失约2%的产品。废水总COD主要源于各种难降解的助剂和染料本身,色度由残余染料造成。

[0004] 工业上处理阳离子染料废水的方式主要有吸附法、膜分离法、化学混凝法、氧化法等。但这些技术因效率低、适用范围窄或价格高等原因难以普遍应用。

[0005] 分散性阳离子染料是将阳离子染料中的阴离子置换成如萘磺酸衍生物等分子量较大的基团,使其溶解度下降到几乎不溶,形成不溶性染料盐经微粒化而成。可用于腈纶纤维和其他合成纤维混合纺织物的染色。

[0006] H酸是一种重要的萘系染料中间体,在酸析工序中加入硫酸(或盐酸)析出H酸单钠盐,过滤后所得废母液属高浓度、高酸度、高盐度和高色度的有机废水。最常用的处理方法有萃取法、湿式氧化法,前者操作复杂,运行成本高,处理设备占地面积大;后者操作较简单,但是成本高且运行危险大。

[0007] β -萘磺酸因含有 $-\text{SO}_3^-$ 强亲水性基团, β -萘磺酸具有水溶性,是萘系染料重要的中间体,目前该废水处理方法的文献报道的有湿式氧化法、光催化氧化法、萃取法、浓缩法、电渗析法等,这些方法分别存在着设备复杂、特殊材质质量难以保证、药剂昂贵、操作条件苛刻、能耗高以及有二次污染等问题。

[0008] 蒽醌染料是除偶氮染料之外的又一大类染料,由于其稳定的蒽醌结构,蒽醌废水色度高、有机物含量高、酸碱度高,用传统的物理化学方法处理效果不理想。现有的蒽醌染料废水的处理方法主要有高级氧化法、络合萃取法、液膜萃取法及树脂吸附法等。高级氧化法可使化合物的结构转变,降低废水的COD,提高BOD₅/COD比值。高级氧化法主要包括Fenton试剂氧化法、臭氧氧化法和湿式氧化法。

[0009] 公开号为CN101602556的中国发明专利文献公开了一种含阳离子染料废水的处理方法,利用火山岩粉末吸附污染物,沉淀分离后的火山岩粉末在超声波发生器中进行催化氧化,使火山岩所吸附的污染物被降解,火山岩粉末再生,该方法实现了原料的重复利用,没有二次污染,但该方法需要利用超声设备,设备较复杂,增加了设备投入使用成本以及后续管理。

[0010] 公开号为CN101381173的中国发明专利文献公开了一种用泡沫分离技术处理阳离

子染料印染废水的处理工艺,该工艺仅适用于低浓度物质的分离回收,且需要进行多步脱色,操作复杂,不利于工业化。

[0011] 公开号为CN101318749A的中国专利文献公开了一种用于蒽醌染料废水处理的光催化氧化方法,首先用酸或碱调节蒽醌染料废水的pH值 ≤ 12 ,再加入催化剂,一次性鼓入空气,然后在光照培养箱中进行模拟太阳光条件下的光降解;每天在20~25℃下光照14~16小时,光照强度5000~5800LUX接着进入8~10小时黑暗状态,黑暗时温度保持在16~20℃;催化剂由组分A和组分B组成,组分A为二价和/或三价可溶性铁盐,组分B为碱金属或碱土金属的可溶性盐。组分A和组分B物质的量之比为0.01~2;催化剂与染料的物质的量之比为0.01~2。本方法处理效果较差,TOC去除率在27~46%,脱色率比较低。

发明内容

[0012] 本发明提供了一种阳离子染料废水的资源化处理方法,该方法利用废水中的残余阳离子染料,加入有机磺酸化合物进行反应,回收得分散性阳离子染料,同时通过芬顿氧化,有效降解色度以及COD,流程简洁,适用于在工业上推广应用。

[0013] 一种阳离子染料废水的资源化处理方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 在阳离子染料废水中加入有机磺酸化合物进行反应,得到处理液I;

[0015] (2) 对处理液I进行过滤,得到沉淀物I和处理液II;沉淀物I为分散性阳离子染料产品;

[0016] (3) 在处理液II中加入铁盐或亚铁盐,投加双氧水,进行芬顿氧化,絮凝过滤,得到处理液III,完成处理。

[0017] 本发明提供的处理方法适用于阳离子染料废水,具体指染料分子中含季铵阳离子的染料废水。阳离子染料废水中残留有质量分数为1~5%的阳离子染料,本发明提供的处理方法是加入有机磺酸化合物与废水中残留的阳离子染料反应,将反应产生的沉淀物进行过滤回收得分散性阳离子染料,过滤后滤液进一步通过芬顿氧化,以有效降解色度及COD值。

[0018] 步骤(1)中,所述有机磺酸化合物为含磺酸基团的苯系化合物、含磺酸基团的萘系化合物或含磺酸基团的脂肪族化合物。利用其中的磺酸基团与阳离子染料中的季铵阳离子反应,生成不溶于水的沉淀,过滤回收沉淀物即得分散性阳离子染料。

[0019] 其中,含磺酸基团的苯系化合物可以为对硝基苯磺酸、十二烷基苯磺酸或苯基对甲苯磺酸;含磺酸基团的萘系化合物可以为 β -萘磺酸、分散剂MF或1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸;含磺酸基团的脂肪族化合物可以为脂肪醇硫酸盐、脂肪酸甲酯磺酸盐或蒽醌-2-磺酸钠。

[0020] 作为优选,步骤(1)中,所述有机磺酸化合物以相应的废水形式添加。进一步优选,所述有机磺酸化合物以H酸母液废水、 β -萘磺酸废水或蒽醌染料废水形式添加。

[0021] 含有机磺酸化合物的废水中通常残留有0.5~5%的产品,目前,在该类废水中回收残留产品的主要方法有萃取法和吸附法,这两种方法操作复杂、运行成本高。本发明直接利用含有机磺酸化合物废水中的残留产品,与阳离子染料废水进行反应,制备回收得分散性阳离子染料,流程简洁,可操作性高。

[0022] 步骤(1)中,有机磺酸化合物的投加量与阳离子染料废水中产品的残留量有关,具

体来说,有机磺酸化合物的投加量为残留产品质量的0.5~2倍;若有机磺酸化合物以废水形式添加,则需折百计算。

[0023] 针对残留有0.5~5%产品的阳离子染料废水,有机磺酸化合物的投加量为阳离子染料废水质量的0.25~10%。

[0024] 有机磺酸化合物的投加量过少时,反应不彻底,不利于反应的进行;有机磺酸化合物的投加量过多时,不仅增加有机磺酸化合物耗量,增加成本,同时还会造成二次污染。

[0025] 步骤(1)所述的反应在机械搅拌、曝气搅拌或超声条件下进行。作为优选,采用超声方式进行反应。

[0026] 步骤(1)中,反应时间为1~60min,优选为1~10min,利用超声波可以加快反应进行,缩短反应时间。

[0027] 步骤(2)中,过滤方式采用压滤、微滤、离心过滤和负压抽滤中的至少一种。

[0028] 步骤(3)中,双氧水的质量分数为25~30%,双氧水投加量为处理液Ⅱ质量的2~15%。

[0029] 双氧水的质量分数过高时,双氧水不能及时与铁盐或亚铁盐接触反应,在局部发生剧烈氧化反应、易爆炸,不仅增加双氧水耗量,还存在安全隐患。

[0030] 双氧水的投加量过多时,双氧水自身反应消耗,或是溶于水中,导致出水COD上升,废水COD去除率下降;双氧水投加量过少时,反应缓慢或反应不彻底,废水色度过高,废水COD去除率较低。作为优选,双氧水的加入量为处理液Ⅱ质量的5~10%。

[0031] 步骤(3)中,双氧水的投加方式为一次性投加、连续投加或间歇性投加。作为优选,双氧水的投加方式为连续投加或间歇性投加。进一步优选,双氧水间歇性投加,且单次投入量随着投入次数的增加逐渐减少。

[0032] 所述双氧水连续投加的速度为0.05~0.2%/min(以处理液Ⅱ质量为基准)。

[0033] 间歇性投加双氧水,可减少双氧水的分解率,提高利用率,进而提高COD的去除率。

[0034] 步骤(3)中,铁盐或亚铁盐的投加量为处理液Ⅱ质量的0.1~2%。随着铁盐或亚铁盐投加量的增加,废水COD的去除率先增大,而后呈下降趋势。其原因是:在铁盐或亚铁盐浓度较低时,增加铁盐或亚铁盐浓度,单位量双氧水产生的羟基自由基增加,所产生的羟基自由基全部参与到与有机物的反应中;当铁盐或亚铁盐浓度过高时,部分双氧水发生无效分解,释放吃氧气。

[0035] 因此,铁盐或亚铁盐投加过量时,COD去除受抑制,还会导致固废产量高,絮凝时的加碱量增加,导致固废量增加,最终增加处理成本;铁盐或亚铁盐的投加量低时,芬顿反应几乎不能发生或反应速率极慢。作为优选,铁盐或亚铁盐的加入量为处理液Ⅱ质量的0.3~1%。

[0036] 本发明中的铁盐是指含有三价铁离子的可溶性无机盐;亚铁盐是指含有二价铁离子的可溶性无机盐。

[0037] 作为优选,所述铁盐为硫酸铁和氯化铁中的至少一种;所述亚铁盐为硫酸亚铁和氯化亚铁中的至少一种。

[0038] 步骤(3)中,芬顿氧化的反应时间为0.5~5h,优选为0.5~2h。

[0039] 作为优选,步骤(3)所述芬顿为光芬顿,所用光源由低压汞灯提供,功率为300~800W。采用光芬顿体系要优于单纯的芬顿体系,在波长小于400nm的紫外灯照射下能加速污

染物的氧化。

[0040] 步骤(3)中,芬顿氧化反应结束后,向氧化反应产物中加碱调节pH至7.5~12后再进行絮凝,优选地,将芬顿氧化反应产物的pH调节至9~10进行絮凝。

[0041] 采用氢氧化钠、碳酸钠、氧化钙、氨水中的至少一种调节芬顿氧化反应产物的pH值。作为优选,采用氧化钙调节芬顿氧化反应产物的pH值。

[0042] 采用氧化钙调节pH,钙离子与芬顿氧化反应产物中的硫酸根离子反应生成硫酸钙沉淀,该硫酸钙沉淀颗粒较疏松,对废水中的有机物有吸附效果,所以,采用氧化钙不仅可进一步降低废水的COD和色度,而且过滤较快,同时,氧化钙成本低。

[0043] 步骤(3)中,芬顿氧化反应后,向芬顿氧化反应产物中加入絮凝剂,所述絮凝剂为硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铝铁、和聚乙烯酰胺中的至少一种,絮凝剂的投加量为处理液Ⅱ质量的0.00001~0.1%。

[0044] 步骤(3)中,絮凝在常温常压下搅拌进行,絮凝时间为0.5~4h,即在调节完pH之后,搅拌0.5~4h,以完成絮凝。

[0045] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:方法简单,流程简洁,实现废水中有价值组分的回收利用,结合光芬顿反应,可以有效降解色度以及COD。

具体实施方式

[0046] 实施例1

[0047] 阳离子染料废水,产品残留量约占阳离子染料废水质量的1%,呈红黑色,COD为35370mg/L。

[0048] (1)在阳离子染料废水中加入β-萘磺酸,β-萘磺酸的投加量为阳离子染料废水质量的1.00%,常温下超声反应3min,得到浑浊的处理液I。

[0049] (2)处理液I进行压滤-微滤,得到沉淀物I和处理液Ⅱ,沉淀物I即为分散性阳离子染料,可直接回收利用,沉淀物的质量为阳离子染料废水质量的1.568%。同时得到滤液,滤液即为处理液Ⅱ,处理液Ⅱ呈暗红色,COD去除率为70.01%。

[0050] (3)在300W低压汞灯照射下,向处理液Ⅱ一次性加入硫酸亚铁,硫酸亚铁的投加量为0.1%(以处理液Ⅱ质量为基准);间歇性投加质量分数为30%的双氧水,双氧水的投加总量为10%(以处理液Ⅱ质量为基准),共分3次间歇性投加,初次投入双氧水投加总量的1/2,第二次投入总量的1/4,第三次将剩下的双氧水全部投入,每次投加双氧水的时间间隔为20min;双氧水初次投入完毕后,开启曝气,曝气反应1h后芬顿氧化反应结束,此时投加氧化钙调节pH到9,向其中投加0.02%(以处理液Ⅱ质量为基准)的聚合硫酸铝铁,搅拌絮凝1h,过滤后得处理液Ⅲ,处理液Ⅲ为无色,COD去除率为92.63%。

[0051] 处理液Ⅲ蒸发浓缩,冷凝液生化处理浓缩液回到步骤(3),与处理液Ⅱ混合后继续进行氧化处理。

[0052] 实施例2

[0053] 与实施例1相比,其它处理条件不变,步骤(1)中超声反应3min改为机械搅拌30min,经步骤(2)过滤后,COD去除率为67.13%。由此可见,与机械搅拌相比,超声反应可加快阳离子染料与有机磺酸化合物的反应,缩短反应时间。

[0054] 实施例3~5

[0055] 与实施例1相比,其它处理条件不变,只改变步骤(1)中的超声反应时间,超声反应时间分别改为2min、4min、9min,经步骤(2)过滤后,COD去除率分别为65.22%、70.12%、70.97%。由此可见,在超声反应4min后,阳离子染料就与有机磺酸化合物反应完全。

[0056] 实施例6

[0057] 与实施例1相比,其它处理条件不变,步骤(3)中双氧水的投加方式改为一次性加入,投加总量不变,经测定,处理液Ⅲ中COD去除率为58.45%。由此可见,间歇性投加双氧水,可减少双氧水的分解率,提高利用率,进而提高COD的去除率。

[0058] 实施例7~8

[0059] 与实施例1相比,其他处理条件不变,步骤(3)中双氧水的投加总量改为3%、14%,经测定,处理液Ⅲ中COD去除率分别为73.32%、75.25%。由此可见,双氧水投加量较少时,反应不彻底,废水COD去除率较低;双氧水投加量过多时,双氧水自身反应的消耗,或是溶于水中,导致出水COD上升,废水COD去除率的下降。

[0060] 实施例9

[0061] 阳离子染料废水,产品残留量约占阳离子染料废水质量的2%,呈红色,COD为10210mg/L。H酸生产废水,产品残留量约为2%,呈红色,COD为8490mg/L。

[0062] (1)在阳离子染料废水中加入等质量的H酸生产废水,常温下超声反应5min,得到浑浊的处理液I。

[0063] (2)处理液I进行压滤-离心,得到沉淀物I和处理液Ⅱ,沉淀物I即为分散性阳离子染料,可直接回收利用,沉淀物的质量为阳离子染料废水质量的1.2%。同时得到滤液,滤液即为处理液Ⅱ,处理液Ⅱ呈红色,COD去除率为62%。

[0064] (3)在500W低压汞灯照射下,向处理液Ⅱ一次性加入硫酸亚铁,硫酸亚铁的投加量为0.2%(以处理液Ⅱ质量为基准);开启机械搅拌,连续投加质量分数为28%的双氧水,双氧水的投加总量为7%(以处理液Ⅱ质量为基准),设置双氧水投加速度为0.1%/min(以处理液Ⅱ质量为基准),全部投加完后继续搅拌反应20min,投加氢氧化钠调节pH到9,向其中投加0.02%(以处理液Ⅱ质量为基准)的聚合硫酸铝铁,并搅拌絮凝30min,过滤后得处理液Ⅲ,处理液Ⅲ为无色,COD去除率为95.3%。

[0065] 实施例10

[0066] 与实施例9相比,其他处理条件不变,步骤(1)中H酸废水的投加量为阳离子染料废水质量的45%,步骤(2)得到的沉淀物仅有阳离子染料废水质量的0.75%,COD去除率为58%,步骤(3)处理后,TOC去除率为98.5%,COD去除率为86%。

[0067] 实施例11

[0068] 与实施例9相比,其他处理条件不变,步骤(2)中通过微滤处理,回收到的沉淀物为阳离子染料废水的0.92%,COD去除率为55%,步骤(3)处理后,TOC去除率为98%,COD去除率为80%。

[0069] 实施例12

[0070] 与实施例11相比,其他处理条件不变,步骤(3)改用800w的低压汞灯、双氧水的投加总量为9%(以处理液Ⅱ质量为基准),步骤(3)处理后,TOC去除率为98%,COD去除率为92%。