

紫胶废水处理研究进展

张 评 冯权莉*

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 紫胶是唯一的动物树脂,具有粘着力强、绝缘性良好、耐油耐酸等优良性能,广泛应用于国防、医药、食品等行业。紫胶生产过程中会产生含水溶性蛋白、糖、无机盐、色素等复杂成分的有机废水,废水有毒有害,难降解,产量大而分散,不经处理直接排放会严重污染环境。介绍了沉降法、热聚沉法、电解絮凝法、紫外线-芬顿(UV-Fenton)光催化法、羟基氧化法、生物法等紫胶废水处理方法的研究现状,并总结了这些方法的优缺点。针对紫胶废水有毒、高盐、浓度高、固体悬浮物含量高的特点,指出化学氧化法与生物氧化法的组合技术具有广阔的应用前景。

关键词 紫胶废水处理,沉降,化学氧化,生物氧化

Research progress of lac wastewater treatment

Zhang Ping Feng Quanli

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract Lac is the only animal resin with excellent adhesion, good insulation, oil and acid resistance and other good properties, widely used in defense, medicine, food and other industries. In the production process of shellac, organic wastewater containing water-soluble proteins, sugars, inorganic salts, pigments and other complex components is produced. The wastewater is toxic and harmful, difficult to degrade, and the output is large and scattered. Direct discharge without treatment will seriously pollute the environment. The research status of sedimentation, thermal sedimentation, electrolytic flocculation, UV-Fenton, electro-catalytic oxidation, biological in the treatment of lac wastewater was mainly introduced, and summarized the advantages and disadvantages of these methods. Aiming at the characteristics of toxic, high salt, high concentration and high SS content of shellac wastewater, it was pointed out that the combination technology of chemical oxidation method and biological oxidation method had broad application prospects.

Key words lac wastewater treatment, sedimentation, chemical oxidation, biological oxidation

紫胶是紫胶虫吸取寄主树液后分泌出的唯一一种紫色天然动物树脂,主要含有紫胶树脂、紫胶蜡和紫胶色素^[1],其成分主要是羟基脂肪酸、倍半萜烯酸等^[2]。紫胶树脂具有粘着力强、光泽度好、对紫外线稳定、绝缘性能良好、耐油耐酸、对人体无毒无刺激等优良性能,广泛用于食品医药、造纸印刷、橡胶涂料、国防、电气等领域^[3-4]。紫胶是一种经济价值较高的林副产品,也是一种重要的工业原料^[5]。在原胶加工成颗粒胶的过程中,需经过碱性溶液溶解、除杂、冷却、次氯酸钠(NaClO)溶液漂白、酸洗、脱水干燥等过程^[4],导致废水中含水溶性色素和各种杂

质^[6],虽然水溶性色素经过回收可用于食品、医药、化妆品及纺织品等的着色,但回收的紫胶废水依然存在颜色重、观感差、固体悬浮物(SS)含量高、化学需氧量(COD)高等问题,直接排放会严重污染环境^[7-8],危害人体健康。一般消耗 60~100t 水才能产出 1t 紫胶,随水体排出的还有色素、细小胶粒、树脂、蛋白质、蜡质等物质,并且还含有有毒的化学物质和次氯酸根离子(ClO⁻),对微生物有杀灭作用^[9],严重污染水质,危及人类生命安全^[10]。

紫胶废水分为洗色废水和漂白废水,废水中含有成分复杂且浓度高的有机物^[11-12]。当前紫胶废水

基金项目:国家自然科学基金(51268021,U1137603);昆明理工大学人才科研启动项目(14118606)

作者简介:张评(1993-),男,硕士研究生,主要从事废水废气处理研究工作。

联系人:冯权莉(1965-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事环境化工技术研究工作。

处理的难点问题表现在以下方面:(1)紫胶废水中有有机污染物浓度较高、成分复杂;(2)紫胶废水中含有少量既是消毒剂也是强氧化剂的 NaClO ,对微生物有强烈的杀灭作用^[13];(3)紫胶废水含盐量较高,超过 10000mg/L ,高盐含量会破坏细胞壁内外渗透压平衡,抑制微生物正常的新陈代谢^[13];(4)我国紫胶加工企业主要集中在云南、广西、四川等地,具有规模小而分散的特点,对紫胶废水的处理比较粗放原始,难以集中收集处理^[6]。

目前,紫胶废水处理方法主要有物理法、化学法和生物法。物理法包括沉降法、热聚沉法、电解絮凝法;化学法包括芬顿(Fenton)法、紫外线-芬顿(UV-Fenton)光催化法、羟基氧化法等。

1 物理法处理紫胶废水

1.1 沉降法

沉降是由于分散相和分散介质的密度不同,分散相粒子在力场作用下发生的定向运动,如重力沉降、离心沉降。利用沉降作用可以对废水达到初净化的目的^[14],但单纯的靠沉降处理紫胶废水工业应用的效果并不理想,往往还会加入一些沉降剂,利用沉降剂的絮凝作用加快分离,如在紫胶废水中加入氧化钙(CaO)。陈佩佩等^[6]的研究表明,在 CaO 投加量为 5.7g/L 、 $\text{pH}=7$ 、搅拌转速 270r/min 、反应温度 50°C 、反应时间 30min 条件下,紫胶废水中悬浮物质量浓度由 211.8mg/L 降至 7.3mg/L ,COD 含量由 4019mg/L 降至 853mg/L ,生化需氧量(BOD_5)、总有机碳、紫胶红色素含量等都降低,特别是紫胶废水有机酸得到很大程度的去除^[6]。

1.2 热聚沉法

紫胶漂白废水 SS 含量较高,利用紫胶软化聚集和收缩沉降过程中具有热塑性的特点,可对其加热处理,使废水中悬浮物紫胶微粒聚集和沉降,达到分离回收的目的,这种简单的加热处理可降低紫胶漂白废水中 SS 含量,沉淀过滤还可以减轻后续处理负荷,为紫胶废水的进一步处理奠定基础^[15]。受热软化使紫胶微粒碰撞后聚集生长,受热收缩导致紫胶微粒外部形态变化及内部孔隙塌陷,热聚沉处理是紫胶微粒消失并沉降的原因。陈佩佩等^[15]的研究表明,紫胶废水热聚沉优化工艺条件为温度 55°C 、时间 130min 、搅拌转速 80r/min 。热聚沉处理可以降低滤液的 SS、COD 和 BOD_5 含量等,有利于紫胶废水的进一步处理。

1.3 电解絮凝法

利用电解絮凝法处理紫胶废水的过程中,一般会出现电解氧化还原、电解絮凝和电解气浮 3 种效应^[16]。根据电解氧化还原理论,电解反应过程中在阳极进行氧化反应释放出电子,在阴极进行还原反应可得到电子^[17]。紫胶废水含有天然色素、单宁、半纤维素、纤维素等多种有机物,这些有机物的电解质溶液自身也可能发生一系列的氧化还原反应,并且在电解过程中还会发生电性中和、吸附、架桥等一些复杂的反应,通过这些反应可以降解和去除紫胶废水中的有机物^[16]。

另外,溶液中含有的氯化钠会在阳极电解产生氯气,一部分氯气溶解在溶液中生成次氯酸盐和氯酸盐^[18],这 2 种物质可以起到漂白的作用。正是絮凝、吸附、架桥、漂白的协同作用使紫胶废水中的有机污染物得到降解^[16]。利用电解凝絮法处理高盐紫胶废水,能有效降低废水中的重铬酸盐指数(COD_{Cr}),并且对 BOD_5 、总磷和总氮都有较好的去除效果,还可以增加出水透明度^[16]。

2 化学法处理紫胶废水

2.1 Fenton 法

1894 年,Fenton 发现采用 Fe^{2+} 、 H_2O_2 体系能氧化多种有机物。为纪念 Fenton,人们将亚铁盐和 H_2O_2 的组合体系称为 Fenton 试剂,Fenton 试剂能有效去除传统废水处理技术无法去除的难降解有机物,其实质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基,羟基自由基可与大多数有机物作用并使有机物得到降解^[19]。

1964 年,Eisenhouser 首先使用 Fenton 试剂处理烷基苯和苯酚废水,开创了 Fenton 试剂处理有机废水的先河^[20]。Fenton 法在处理难降解有机污染物时具有独特的优势,在废水处理领域应用前景广阔。常笑丽等^[11]采用 Fenton 法处理紫胶废水,考察了 H_2O_2 投加量对废水可生化性以及处理后出水 COD 含量的影响。实验过程如下:将紫胶废水 pH 调节至 7,沉淀 30min 以去除铁离子,然后投加质量浓度不同($0\sim 1000\text{mg/L}$)的 H_2O_2 并测定 COD 去除率。结果表明, H_2O_2 投加量为 1000mg/L 时,COD 去除率为 45% 左右。

2.2 UV-Fenton 光催化法

光化学反应的活化能来源于光子的能量,分子吸收光子能量转变为不稳定的激发态。自然环境中

的紫外光(波长 290~400nm)在有活性物质(如氧气、羟基、还原性有机物等)存在的条件下会使有机物发生化学反应,使复杂有机物降解为小分子物质,有利于有机物的进一步处理^[20]。

Fenton 法经常与光、电、磁等技术相结合,组合技术具有操作简单、反应快速、可产生絮凝、氧化速率高等优点^[21]。Zepp 等^[22]对光照下的 Fenton 反应进行了研究,发现光照可加快正丁醇、硝基苯的降解速度,后续的研究表明太阳光与 Fenton 法相结合在有机物废水处理方面具有重要的应用价值,从而使 UV-Fenton 光催化法得到广泛的研究^[23-26]。UV-Fenton 光催化法具有氧化能力极强、光催化效率高等优点,适合处理高浓度、难降解、有毒、有害的有机物^[20]。陈佩佩等^[27]详细研究了 H_2O_2 用量、 $FeSO_4$ 用量、反应时间、初始 pH 等对 UV-Fenton 光催化法处理紫胶废水的影响,在单因素试验基础上进行了优化实验。通过实验得出最佳工艺条件:初始 pH = 3.0、反应时间 2h、 H_2O_2 投加量为 13.8g/L、 $FeSO_4$ 投加量为 0.6g/L。在最佳工艺条件下 COD 去除率达 87.37%,符合 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

2.3 羟基氧化法

羟基又称氢氧基,属于极性基团,由 1 个氢原子和 1 个氧原子组成,在无机化合物水溶液中以带负电荷的离子形式存在(OH^{-1}),称为氢氧根。羟基自由基是目前发现的唯一能把各种有机污染物完全矿化为二氧化碳和水的超强氧化剂,并且能实现无选择性氧化,其氧化电位为 2.80V,电子亲和能为 569.3kJ。羟基氧化技术的催化剂为非均相高效复合催化剂,在催化剂和外加电场强度(气、电、磁等)作用下,能够迅速生成羟基自由基。羟基自由基氧化有机物时还能不断激发出 $\cdot O$ 、 $HOO\cdot$ 、 $\cdot O_2$ 等高活性自由基,这些高活性自由基也能参与有机物的氧化,形成一系列深度氧化连锁链式反应^[13]。

万博等^[13]以紫胶废水为研究对象,通过实验研究了羟基氧化法作为紫胶废水预处理工艺的可行性和有效性。实验过程如下:在电压 31V、电流 28.6A、反应时间 40min 条件下,每隔 10min 取样测定 COD_{Cr} 含量,重复 2 次,考察了羟基氧化出水中 COD_{Cr} 含量变化情况。结果表明,反应时间小于 20min 时 COD_{Cr} 去除量占整个反应总量的 86%;反应时间超过 20min 时 COD_{Cr} 去除量只有总量的 14%,由此得出羟基催化氧化作用在 20min 内基本

完成的结论,即利用羟基氧化技术处理紫胶废水,最佳处理时间为 20min^[13]。

3 生物法处理紫胶废水

自然界大量的微生物能够通过其自身新陈代谢把环境中的有机物氧化分解为稳定的无机物。生物法就是利用微生物的这一特性,再结合人工设施如反应器等,创造有利的环境和条件,加速微生物的增殖和新陈代谢,降解废水中的有机污染物^[28]。生物法处理紫胶废水时条件温和、高效彻底、处理费用低、对环境适应性强,在去除紫胶废水中碳、硫、氮、磷等有机污染物时具有诸多优势。

常笑丽等^[11]首先使用经过混凝预处理的紫胶废水驯化微生物,得到具有生物活性的污泥,再利用生物活性污泥处理混凝预处理的紫胶废水,处理 48h 后进行延时曝气处理,最后测定 COD。通过实验得到最佳工艺条件:活性污泥质量浓度为 3000mg/L,停留时间为 6h 时 COD 去除率最佳,可达到 60%,此时 COD 含量从 1600mg/mL 降到 700mg/mL。

万博等^[13]对紫胶废水进行生化实验,探究用生化法处理紫胶废水的可行性。实验过程如下:首先配制质量浓度为 10mg/L 的生物酶溶液,即取 10mg 纽森特-VPG 高效耐盐生物酶溶于 1000mL 蒸馏水中处理 1h,此目的是曝气激活生物酶,然后将质量浓度为 5mg/L、10mg/L、15mg/L 的生物酶投入紫胶废水,分析 COD_{Cr} 含量。结果表明,紫胶废水原水对生物酶催化反应具有很强的抑制性,原因主要为:(1)紫胶废水中的高盐分会破坏微生物细胞内外渗透压平衡;(2)紫胶废水中 ClO^{-} 离子的消毒作用会抑制酶的活性;(3)紫胶废水中的酶促反应活化能低于高分子有机物降解键能^[13]。因此不能直接采用生物法处理紫胶废水,一般要进行预处理,比如利用 UV-Fenton 法、羟基氧化法等,之后再利用好氧、厌氧菌进一步降解紫胶废水中的有机物。

4 结语

紫胶是一种重要且应用广泛的林副产品和工业原料,开发和研究紫胶具有重要意义。随着人们环保意识的提高,如何利用好可再生资源,降低工业生产对不可再生资源的依赖程度,实现资源的可持续发展,成为关乎人类生存的重要问题。沉降法具有降低 SS 含量、操作简便的优点,缺点是仅用于预处

理且只能间歇操作。热聚沉法的优势表现在降低 SS 含量的同时,还可以降低设备处理负荷和废水浊度,缺点是仅用于预处理且要进行后续操作。电解絮凝法使用的设备简单、不需要投加化学药剂,缺点是处理可溶性有机物比较困难,BOD 去除率低。Fenton 法和 UV-Fenton 光催化法具有操作简单、速度快、条件温和、范围广的优点、适用于处理难降解、难氧化的有机紫胶废水,但这 2 种方法受 H_2O_2 和 Fe^{2+} 浓度影响较大、成本高。羟基氧化法有利于提高废水的可生化性,缺点是单独使用时处理的废水达不到国家排放标准。生物法的缺点是在紫胶废水中的使用受到限制。目前国内外有关紫胶废水处理的工业研究报道很少,工程应用主要以简单的预处理为主,比如酸碱中和、混凝沉淀等^[13],其他的方法如热聚沉法、电解絮凝法、UV-Fenton 光催化法、羟基氧化法、生物法等基本还处于实验室阶段。在有机废水处理领域,主要以沉降+化学氧化(Fenton、UV-Fenton 等)+微生物氧化法(好氧、厌氧)为主要工序,综合利用物理沉淀、化学氧化、生物氧化等方法的优点,以提高处理效果。虽然目前生物法使用受到限制,但化学氧化法与生物氧化法的组合技术具有广阔的应用前景。针对紫胶废水有毒、高盐、高浓度、高 SS 含量等特点,采用组合技术具有良好的效果,但各种技术的最佳处理条件、经济效益等还有待研究开发。

参考文献

- [1] 陈又清,姚万军.世界紫胶资源现状与利用[J].世界林业研究,2007,20(1):61-65.
- [2] 陈智勇.中国紫胶产业现状及发展建议[J].世界林业研究,2014,27(4):71-74.
- [3] 张汝国,张弘,郑华,等.紫胶树脂的应用与展望[J].西南林业大学学报,2010,30(2):89-94.
- [4] 中国农林科学院科技情报研究所,云南省林业局.国外紫胶技术[M].北京:科学出版社,1976.
- [5] 黄喜坚,唐辉,王莉莉.紫胶的特性及应用[J].杭州化工,2009,39(1):11-15.
- [6] 陈佩佩,李坤,张弘.沉降法处理紫胶洗色废水的工艺研究[J].环境污染与防治,2017,39(1):40-44.
- [7] 张弘,房桂干,郑华,等.大孔吸附树脂精制紫胶红色素的研究[J].食品科学,2010,31(22):232-236.
- [8] 郑华,张弘,张忠和.天然动植物色素的特性及其提取技术概况[J].林业科学研究,2003,16(5):628-635.
- [9] 赖波,周岳溪,秦红科,等.絮凝沉降法处理 ABS 丁二烯聚合工段清胶废水[J].石油学报(石油加工),2011,27(2):243-248.
- [10] 陈亿远,刘佳铭,庄全火,等.紫胶红色素提取及其废液治理的研究[J].齐齐哈尔大学学报,1993,9(2):14-21.
- [11] 常笑丽,何士龙,刘浩,等.紫胶深加工废水处理工艺研究[J].河南师范大学学报:自然科学版,2015,43(2):103-106.
- [12] 赖波,周岳溪,杨平,等.不同高级氧化法对 ABS 树脂生产废水的降解特性[J].浙江大学学报(工学版),2012,46(3):476-481.
- [13] 万博,纪桂霞,张金平.基于羟基催化氧化法处理紫胶生产废水工艺研究[J].水资源与水工程学报,2013,24(2):129-131.
- [14] 叶庆国.分离工程[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [15] 陈佩佩,李坤,郑华,等.热聚沉法处理紫胶漂白废水工艺[J].水处理技术,2016,42(7):82-87.
- [16] 王宏,郑一新,钱彪,等.电解絮凝法处理高盐度有机废水的实验研究[J].环境科学研究,2001,14(2):51-53.
- [17] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学下册[M].第 4 版.北京:高等教育出版社,1990.
- [18] 周平,钱易,李炳伟,等.厌氧—好氧混流工艺处理抗生素废水[J].中国给水排水,1996,2(2):4-7.
- [19] 陈胜兵,何少华,娄金生,等.Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J].环境科学与技术,2004,27(3):105-107.
- [20] 何锋.UV-Fenton 处理难降解有机废水的研究[D].杭州:浙江大学,2002.
- [21] 许景文.过氧化氢——铁盐化学氧化法用于有机废水深度处理[J].环境污染与防治,1985(5):3-8.
- [22] Zepp R G, Faust B C, Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3~8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction[J]. Environsciotechnol, 1992, 26(2):313-319.
- [23] Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid in the presence of ion [J]. Journal of the Chemical Society, 1933, 65(5):1279-1288.
- [24] Ruppert G, Bauer R, Heisler G. The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 1993, 73(1):75-8.
- [25] Kim S M, Geissen S U, Vogelpohl A. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction[J]. Water Science & Technology, 1997, 35(4):239-248.
- [26] Bauer R, Waldner G, Fallmann H, et al. The photo-fenton reaction and the TiO_2 /UV process for waste water treatment—novel developments[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1):131-144.
- [27] 陈佩佩,张弘,郑华,等.UV-Fenton 氧化法深度处理紫胶洗色废水[J].工业水处理,2017,37(3):41-46.
- [28] 许怡,杜国勇,赵立志.生物法处理废水的现状与展望[J].环境技术,2004,22(6):40-43.

收稿日期:2018-10-12

修稿日期:2019-11-09