

## 光催化氧化法处理胶印油墨废水的研究

冷彩凤, 王崧, 任龙飞  
(陕西科技大学, 西安 710021)

**摘要:** **目的** 研究光催化氧化法处理胶印油墨废水, 实现胶印油墨废水的达标排放。**方法** 首先对胶印油墨废水进行混凝预处理, 降低油墨废水浊度, 然后采用光催化氧化法降解胶印油墨废水, 寻求光催化氧化法处理胶印油墨废水的最优条件。**结果** 在催化剂的质量浓度为 0.4 g/L, 紫外光照时间为 40 min, pH 值为 5 时, 采用光催化氧化法降解胶印油墨废水时达到最优, 废水中的 COD 和色度的去除率分别达到 90.3%和 93.4%。**结论** 光催化氧化处理胶印油墨废水的方法切实可行, 符合绿色印刷要求。

**关键词:** 胶印油墨废水; 混凝; 光催化氧化; 降解

**中图分类号:** X796 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)23-0181-05

### Treatment of Offset Printing Ink Wastewater by Photocatalytic Oxidation Process

LENG Cai-feng, WANG Yin, REN Long-fei  
(Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study a treatment of offset printing ink wastewater by photocatalytic oxidation process, so as to achieve the standard discharge of the offset printing ink wastewater. First, the offset printing ink wastewater was pretreated by coagulation method to reduce the turbidity. Then, the offset printing ink wastewater was degraded by photocatalytic oxidation process and the optimal conditions for such treatment were explored. When the mass concentration of catalyst was 0.4 g/L, UV-light radiation time was 40 min and pH value was 5, the degradation of offset printing ink wastewater by photocatalytic oxidation process was optimal, with COD and chroma removal rate of the offset printing ink wastewater respectively reaching 90.3% and 93.4%. The photocatalytic oxidation process used to treat offset printing ink wastewater is feasible and conforms to the requirements of green printing.

**KEY WORDS:** offset printing ink wastewater; coagulation; photocatalytic oxidation; degradation

我国是一个印刷大国, 胶印则占据了印刷市场的半壁江山, 每天有大量待印刷品, 期间会更换油墨及清洗相关的印刷设备, 由此会产生大量的胶印油墨废水。胶印油墨废水中的连接料和助剂等有机物质, 不仅给人的外观感受差, 而且可生化性差, 难以降解<sup>[1-2]</sup>, 属于有毒、有害的高浓度有机废水。如果胶印油墨废水直接排放, 这不仅会对生态系统尤其是水环境造成破坏, 而且与世界各国对印刷业

提出的绿色、节能、减排、降耗相悖<sup>[3-4]</sup>。根据 GB 25463—2010 油墨工业水污染物排放的标准规定: 现有企业执行油墨废水排放 COD (化学需氧量) 控制在 300 mg/L 以内, 色度为 80 度<sup>[5]</sup>。以往人们通过电解法、混凝法、超滤法、生物法来处理油墨废水, 虽取得了一定成就, 但这些处理方法成本高, 条件要求苛刻, 甚至会带来二次污染<sup>[6-10]</sup>, 废水中 COD 难以达到国家排放标准, 因此应对胶

收稿日期: 2016-06-02

作者简介: 冷彩凤 (1967—), 女, 四川眉山人, 陕西科技大学副教授, 主要研究方向为印刷工艺优化与印品质量控制。

印油墨废水进行深度优化处理。

自1972年Fujishima和Honda在Nature上发表了关于二氧化钛的光解水制氢以来<sup>[11]</sup>,人们便致力于研究二氧化钛的光催化性能,二氧化钛以其无毒、绿色、无污染、化学性质稳定等优良的特性,使其在光催化降解方面成为了研究的热点。光催化氧化机理主要是因为二氧化钛半导体粒子具有能带结构,由充满电子的低能价带和空的高能导带构成,价带和导带之间存在3.2 eV的禁带宽度。当二氧化钛吸收大于其禁带宽度的光照射时,便可将价带电子( $e^-$ )激发到导带,在价带产生空穴( $h^+$ ),电子和空穴能够与吸附在其上的有机物发生氧化还原反应,将大分子有机物矿化,分解为 $CO_2$ 和 $H_2O$ <sup>[12-14]</sup>,从而使得工业废水得到有效净化。实验通过混凝预处理胶印油墨废水,降低胶印油墨废水浓度,提高胶印油墨废水对光的透过率,然后通过光催化氧化法对胶印油墨废水进行深度处理,并探讨了关于光催化氧化法处理胶印油墨废水的各影响因素,说明了光催化氧化法处理胶印油墨废水的可行性。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氯化铁( $FeCl_3$ )、氢氧化钠( $NaOH$ )、硝酸( $HNO_3$ ),以上药品均为分析纯;聚丙烯酰胺(PAM,化学纯),P25(锐钛矿纳米二氧化钛)。仪器:数显恒温加热磁力搅拌器,杭州仪器仪表有限公司;数显浊度仪,上海悦丰仪器仪表有限公司;COD测定仪,环球上海清科有限公司;色度仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司;离心机,上海安亭科技仪器厂;PHS-3C数字式酸度计,上海仪电科学股份有限公司;紫外灯(200 W),上海飞利浦亚明灯泡厂;白炽灯(200 W),上海飞利浦亚明灯泡厂。

### 1.2 胶印油墨废水预处理

实验所用废水取自陕西省西安市某印刷厂胶印油墨废水,废水初始水质情况:pH值为6~8,COD约为20 g/L,色度为600度。由于胶印油墨废水成分复杂,COD、色度、浊度、固含量高,所以首先对油墨废水进行混凝预处理,除去胶印油墨

废水中的固体悬浮物,降低废水的浊度,提高废水对光的透过率,为后续光催化氧化法处理胶印油墨废水做准备。根据张涛等<sup>[15]</sup>的研究,实验采用 $FeCl_3$ 做絮凝剂,投药量为80 mg/L,用硝酸调节废水pH值为4,快速搅拌1 min,再加入适量的聚丙烯酰胺作为助凝剂,投药量为0.8 mg/L,慢速搅拌5 min,静置沉降30 min,取其上清液测定其浊度。

### 1.3 光催化氧化法深度处理

#### 1.3.1 检测方法

实验中废水COD的检测采用重铬酸钾法,通过COD测定仪来测定。废水色度的检测采用稀释倍数法和CPPA法(铂钴比色法),用色度仪测定。

#### 1.3.2 光催化反应装置

二氧化钛光降解实验在自制反应器中进行,包括紫外线消毒灯,石英烧杯反应器及磁力搅拌器等,反应装置见图1。

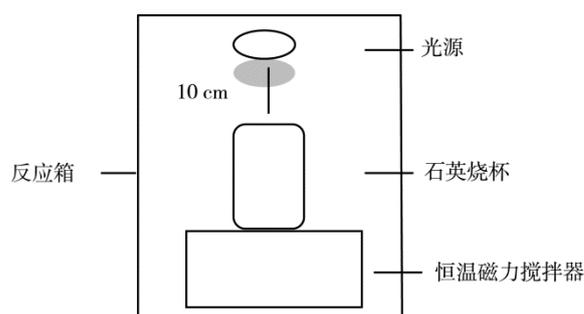


图1 光催化反应装置

Fig.1 Photocatalytic reactor

#### 1.3.4 光催化氧化实验方法

1) 分别取1.2节中处理后和未经预处理的20 mL油墨废水和一定量的催化剂于烧杯中,并调节其pH值,置于暗处搅拌0.5 h。

2) 将油墨废水置于紫外光照条件下,每隔一定时间取样1次,置于离心机离心,调整其转速为3000 r/min,离心10 min取其上清液水样;

3) 分别测上清液水样的COD和色度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝对胶印油墨废水的处理

经过混凝预处理的胶印油墨废水,可以观察到废水底部有大块的絮状物,絮状物主要为胶印油墨

废水中的固体悬浮物,说明混凝预处理胶印油墨废水效果明显,经测量,混凝预处理胶印油墨废水对废水浊度的去除率为 86.7%。对比经预处理和未经预处理的胶印油墨废水进行光催化氧化发现,未经混凝预处理的胶印油墨废水直接进行光催化氧化效果不明显,说明预处理降低了胶印油墨废水的浊度,提高了废水对光的透过率,进而提高光催化氧化反应效率。

## 2.2 光催化氧化法处理胶印油墨废水的各影响因素

### 2.2.1 光源对光催化降解油墨废水的影响

胶印油墨废水未调节 pH 前,催化剂的质量浓度为 0.3 g/L,对胶印油墨废水进行暗反应和光催化氧化反应,实验所用光源为紫外消毒灯和白炽灯,结果见图 2。从图 2 中可以看出,在没有光照条件即暗反应时,胶印油墨废水 COD 的去除率很低,分析其原因,暗反应中 COD 的去除主要是由于催化剂的吸附在起主要作用。对比暗反应和光催化反应可知,在暗反应阶段并没有进行光催化氧化反应,同时也说明光催化氧化必须要有光照条件才可以进行,而且在紫外光照条件下达到最佳,这是由于二氧化钛禁带宽度较宽,只能吸收波长小于 387 nm 以下的光。

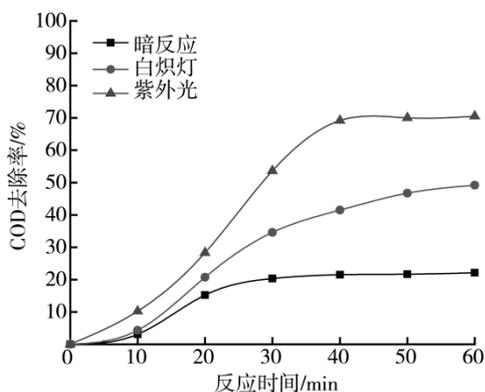


图 2 光源对光催化氧化胶印油墨废水的影响

Fig.2 Effect of light source on the photocatalytic oxidation of printing ink wastewater

### 2.2.2 催化剂加入量对光催化氧化处理胶印油墨废水的影响

当未调节胶印油墨废水 pH,紫外光照时间为 40 min 时,光催化剂加入量对胶印油墨废水 COD 和色度的去除率影响见图 3。由图 3 可以看出,胶印油墨废水的 COD 和色度去除率随催化剂加入量的增加,出现了先增加后减小的趋势。分析其原因,

一开始随着复合光催化剂加入量的增加,可以为胶印油墨废水中的有机物提供更多的反应位点,使得反应速度加快,从而使得胶印油墨废水 COD 和色度的去除率均增加,当复合光催化剂用量为 0.4 g/L 时,催化效果最好,对 COD 和色度的去除率分别为 82.6%和 86.7%,但随着复合光催化剂加入量的继续增加时,大量的催化剂会对入射光产生较强的散射作用,影响了光的透过率,催化效率大大降低,使得 COD 和色度的去除率降低。

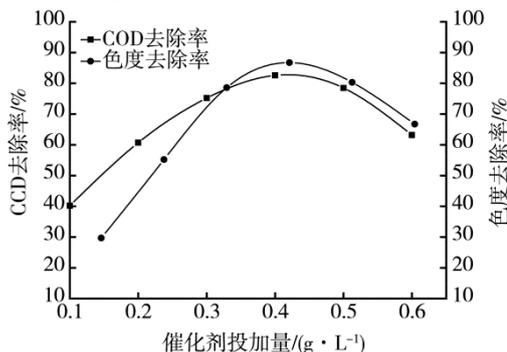


图 3 胶印油墨废水 COD 和色度去除率随催化剂加入量的变化

Fig.3 The change of COD and chroma removal rate of offset printing ink wastewater with the catalyst dosage

### 2.2.3 反应时间对光催化降解油墨废水的影响

在不同光照时间下,未调节胶印油墨废水 pH 值,催化剂质量浓度为 0.4 g/L 时进行光催化氧化反应,结果见图 4。由图 4 可得,胶印油墨废水 COD 和色度去除率均随着光照时间的延长而有所增加,光照 40 min 时,废水 COD 和色度去除率最高,分别为 87.9%和 89.4%,随着光照时间的继续延长,废水 COD 和色度的去除基本保持不变。这主要是因为光照时间充分可使废水中大部分有机物大分子分解为小分子,从而更好地与羟基自由基反应,致使 COD 和色度去除率升高;当光照时间

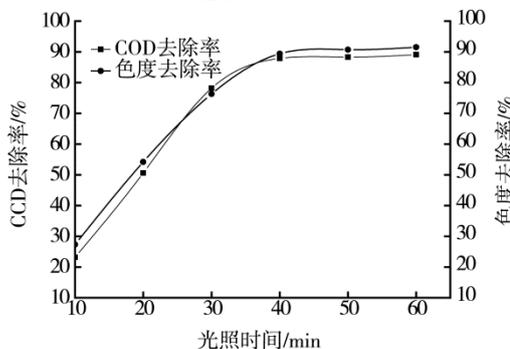


图 4 胶印油墨废水 COD 和色度随光照时间的变化

Fig.4 The change of COD and chroma removal rate of offset printing ink wastewater with light radiation time

超过 40 min 时, 生成的小分子物质积累, 吸附到催化剂上, 使得催化剂不能有效利用光源, 从而导致 COD 和色度去除率基本保持不变。实验从经济角度考虑, 选择最佳光照时间为 40 min。

#### 2.2.4 pH 值对光催化降解油墨废水的影响

当复合光催化剂质量浓度为 0.4 g/L, 光照时间为 40 min 时, 胶印油墨废水 COD 和色度去除率随废水 pH 值的变化曲线见图 5。研究表明, 胶印油墨废水 COD 和色度的去除率随着废水 pH 值的升高先增大后减小, 在 pH 值为 5 时, 废水 COD 和色度去除率效果最好, 分别为 90.3% 和 93.4%, 这是因为在酸性条件下, 废水中存在大量的  $H^+$ , 使得光催化反应过程中的光生电子与空穴更易分离, 减少了光生电子与空穴的复合几率, 从而提高了光催化反应效率, 但  $H^+$  过多, 则会抑制 OH 的生成, 而 OH 在光催化反应中则是与废水中有机物反应的关键。

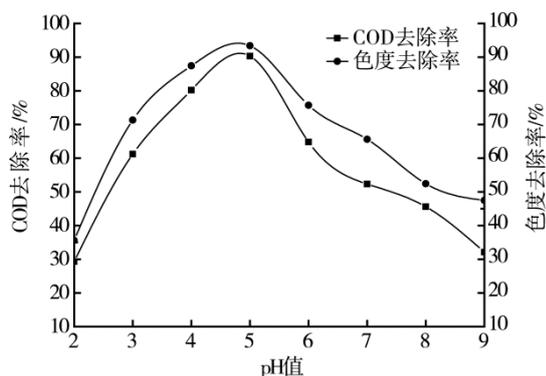


图 5 胶印油墨废水 COD 和色度去除率随 pH 值的变化  
Fig.5 The change of COD and chroma removal rate of offset printing ink wastewater with pH value

### 3 结语

对胶印油墨废水首先进行混凝预处理, 降低胶印油墨废水浓度, 从而有助于后续对胶印油墨废水进行光催化氧化的深度处理。在光催化反应中, 催化剂质量浓度为 0.4 g/L, 紫外光照时间为 40 min, pH 值为 5 时, 胶印油墨废水中 COD 和色度去除率分别达到 90.3% 和 93.4%, 处理后废水 COD 为 214 mg/L, 色度为 34 度, 可达标排放, 说明光催化氧化法处理胶印油墨废水是可行的。光催化氧化法处理胶印油墨废水具有绿色、高效、无污染等优势, 符合国家提出的“绿色”印刷的要求, 具有工业应用的价值。

### 参考文献:

- [1] 周阳靖, 何望辰, 徐继荣. 印刷油墨污水处理工艺比选[J]. 工业水处理, 2013, 33(12): 42—44.  
ZHOU Yang-jing, HE Wang-chen, XU Ji-rong. Comparison and Selection of Printing Ink Wastewater Treatment Process[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(12): 42—44.
- [2] 廖韶华. 水性油墨废水处理技术的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.  
LIAO Shao-hua. Study on Water-based Ink Wastewater Treatment Technology[D]. Yanglin: Northwest A&F University, 2008.
- [3] 新闻出版总署. 印刷业“十二五”时期发展规划[J]. 中国出版, 2011(17): 22—24.  
General Administration of Press and Publication. The Development Plan of The Printing Industry in 12th Five-Year[J]. China Publishing Journal, 2011(17): 22—24.
- [4] 冷彩凤, 付家平. 绿色印刷之低酒精润版液探究[J]. 包装工程, 2014, 35(23): 149—150.  
LENG Cai-feng, FU Jia-ping. Green Printing with Low-alcohol Fountain Solution[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(23): 149—150.
- [5] GB 25463—2010, 油墨工业水污染物排放标准[S].  
GB 25463—2010, Ink Industrial Water Pollutant Discharge Standard[S].
- [6] 卢小山. 电解法在油墨废水处理中的应用浅谈[J]. 资源节约与环保, 2013(2): 77.  
LU Xiao-shan. Discussion on the Application of Electrolytic Method in the Treatment of Printing Ink Wastewater[J]. Resource Conservation & Environmental Protection, 2013(2): 77.
- [7] 王顺, 柳荣展, 张宾, 等. 混凝—热固化—微电解法处理高浓度水性油墨废水[J]. 水处理技术, 2015, 41(4): 122—124.  
WANG Shun, LIU Rong-zhan, ZHANG Bin, et al. Treatment of High Concentration Water-based Ink Wastewater by Coagulation-Heat Curable- Microelectrolysis[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(4): 122—124.
- [8] 黄瑞敏, 刘欣, 林德鑫, 等. HABR/混凝/生物接触氧化法工艺处理印染废水[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 87—93.  
HUANG Rui-min, LIU Xin, LIN De-xin, et al HABR/ Coagulation/ Biological Contact Oxidation Process For Treatment of Printing and Dyeing Wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(3): 87—93.
- [9] ZHANG G, LIU Z Z, SONG L F, et al. Post-treatment of Banknote Printing Works Wastewater Ultrafiltration Concentrate[J]. Water Research, 2004, 38(16): 3587—3595.
- [10] 梁波, 徐金球, 关杰, 等. 生物法处理印染废水的研究进展[J]. 化工环保, 2015, 35(3): 259—266.  
LIANG Bo, XU Jin-qiu, GUAN Jie, et al. Research Progress in Treatment of Dyeing Wastewater by Bio-

- logical Methods[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, 35(3): 259—266.
- [11] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37—38.
- [12] RAUF M A, MEETANI M A, HISAINDEE S. An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of TiO<sub>2</sub> Doped with Selective Transition Metals[J]. *Desalination*, 2011, 276(1): 13—27.
- [13] 娄季攀. 二氧化钛光催化材料的研究及在造纸废水处理中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- LOU Ji-pan. Research of TiO<sub>2</sub> Photo-catalytic Materials and Their Application in the Treatment of Wastewater from Paper Mill[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [14] 李兴旺, 赵海雷, 吕鹏鹏. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合气凝胶的常压干燥制备及光催化降解含油污水活性[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(5): 651—658.
- LI Xing-wang, ZHAO Hai-lei, LYU Peng-peng. Photocatalytic Activity of Monolithic TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Arogels Obtained by Ambient Drying for Degrading Oily Wastewater[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(5): 651—658.
- [15] 张涛, 呼世斌, 周丹, 等. 水性油墨的混凝工艺试验[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(3): 93—95.
- ZHANG Tao, HU Shi-bin, ZHOU Dan, et al. Coagulation Process of Water-based Ink Wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 28(3): 93—95.