

印染废水对水土污染特征及新型处理方法的研究进展

高进长, 肖秀婵, 李强林, 陆一新, 陈 佼

成都工业学院, 材料与环境工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年3月17日; 录用日期: 2022年4月21日; 发布日期: 2022年4月29日

摘 要

针对印染废水存在水量大、成分复杂、可生化性差等难题, 为优化印染废水不同工序的深度处理工艺, 提高印染废水的处理效率, 减小印染废水对水体和土壤的污染, 本文分析了印染废水的水质特点及对土壤污染特征, 对比传统方法对印染废水中杂质去除的方法和特点, 对新型印染废水处理方法进行了阐述和展望。分析认为印染废水新型处理方法应重点加强对新材料与新型处理优化组合工艺的研究。

关键词

印染废水, 土壤污染, 新型处理方法

Research Progress on Soil Pollution Characteristics of Printing and Dyeing Wastewater and New Treatment Methods

Jinzhong Gao, Xiuchan Xiao, Qianglin Li, Yixin Lu, Jiao Chen

School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: Mar. 17th, 2022; accepted: Apr. 21st, 2022; published: Apr. 29th, 2022

Abstract

Printing and dyeing wastewater has some problems such as high alkalinity, complicated composition and poor biodegradability. The aims of this article are: first, to optimize the advanced treat-

ment process; second, to reduce the pollution of water body and soil; and third, to improve the treatment efficiency of printing and dyeing wastewater. This paper also analyzes the characteristics of water quality and soil pollution, and compared with the traditional methods to remove impurities in printing and dyeing wastewater, describes and prospects the new treatment methods for printing and dyeing wastewater. It is concluded that the new treatment method of printing and dyeing wastewater should focus on the research of new materials and new treatment optimization combined process.

Keywords

Printing and Dyeing Wastewater, Soil Pollution Characteristics, New Treatment Methods

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着时代的发展和科技的进步,染料工业得以迅速发展,染料的品种数量显著增加,达数万种之多,广泛应用在如染料业、纺织业、塑料制品、造纸以及药品等行业,在染料生产的同时,伴随着消耗大量水,产生大量印染废水,研究表明全世界每年的染料产量高达 7×10^8 kg [1], 而我国纺织业年产污水排放总量高达 18×10^{11} 以上,占工业废水总排放量的 10.1% [2], 从而造成大量难降解的染料废水污染环境。这些染料废水具有浓度高、组分复杂、色度高和可生化降解性差等特点,据估算,每排放 1000 kg 染料废水就会污染 20,000 kg 水体,不仅直接严重污染和破坏水体、土壤及生态环境,而且一些印染废水中,含有硝基、氨基的有机化合物和重金属元素等[3],具有一定生物毒性,如果印染废水处理不当,则会对地下水、土壤等造成二次污染,长期威胁及危害环境安全、人类健康。因此,印染废水的处理问题引起广泛的关注。

目前,传统处理印染废水的方法,主要有物化法(吸附、絮凝法、离子交换、超滤、渗析等)、生化法(活性污泥法、厌氧法)及生物膜法等[4] [5],但是通常具有工艺处理效率低、污泥产量高、膜污染严重、生物不稳定和效率低等不利因素,甚至出现二次污染,严重常规处理工艺很难达到理想效果,很难满足排放标准,如何低能高效降解印染废水成为当下研究的重点。综合国内外研究,印染废水处理发展趋势,采用提高染料、助剂回收率,不排或少排废弃物,最后用有效的方法处理废水和其它废物。

2. 染料废水的来源、特点及危害

印染废水主要来源于印染工艺中不同的生产工序,在生产过程中,根据实际产品需要,不同生产工序所加入的化学原料不同,因此,在不同工序产生的印染废水的成分及废水特征也有所不同。全世界染料年总产量的 60% 以上都用于纺织品染色,而大约有 20% 左右的染料,将作为污染物随印染废水排出,而在我国印染企业生产过程中,纺织印染废水占据总排水量达 55%,主要包含了退浆、煮炼、漂白、丝光、染色以及染色、印花、整理、碱减量等各种工序[6]。印染产品由于运用的原料、染料及加工方法和工艺不同,排放的废水水量、污染物浓度、污染物含量等存在较大的差异,废印染的水质特点主要体现在表 1 所示。因此应该根据印染工序工程产生的废水特点,有针对性地采取最有效方式进行废水处理,费用低,速度快,排放达标。

Table 1. Water quality characteristics of printing and dyeing wastewater in different processes**表 1.** 印染废水的不同工序水质特点

印染工序	水量	污染物浓度	污染物含量	pH	可生化性特征
退浆废水	水量较小	污染物浓度高	浆料、浆料分解物、纤维屑、淀粉碱和各种助剂	约 12	COD、BOD 值都很高, (淀粉为主) COD 高而 BOD 低, (聚乙烯醇为主)
煮炼废水	水量大, 水温高, 呈褐色	污染物浓度高	纤维素、果酸、蜡质、油脂、碱、表面活性剂、含氮化合物等	强碱性	可生化性弱
漂白废水	水量大	污染较轻	含有残余的漂白剂、少量醋酸、草酸、硫代硫酸钠等	酸性	SS 含量较少
丝光废水	水量较大	污染较轻	一般很少排出, 可回收 NaOH	碱量高	BOD、COD、SS 均较高
染色废水	水量较大, 色度很高	随所用染料的不同而不同	不同产品差异较大	一般呈强碱性	COD 较 BOD 高很多, 可生化性较差
印花废水	水量较大	污染物浓度较高	浆料、染料、助剂等	一般呈碱性	BOD、COD 均较高
整理废水	水量较小	污染较大	纤维屑、树脂、油剂、浆料等	一般呈碱性	不同产品有差异
碱减废水	水量较小	高浓度难降解有机废	对苯二甲酸、乙二醇、高分子有机物等	大于 12	废水中 COD _{Cr} 可高达 9 万 mg/L

3. 印染废水对水土的污染特征

随着人口的增长和工业的发展, 印染污水处理量飙升, 污泥量显著增加, 我国污泥预计 2020 年超过 5000 万 t [7]。印染废水都会土壤的污染, 首先表现在污泥污染, 污泥因重金属等有害物质含量较高, 污泥的不稳定性导致污泥填埋时, 造成用地过大、土地资源日趋紧张、土壤污染严重等问题[8]。

印染污泥主要是生化系统产生的有机污泥, 一般不属于危险废物, 和常规生活废水污泥相比, 化学物质(有机物)含量较高, 热值相对高, 有一定的回收价值; 但是缺点是黏度较大, 脱水相对困难[9] [10]。印染污泥主要由生产过程产生的废渣和废水处理产生的剩余污泥组成, 以布料纤维、多环芳烃、重金属、染料残留、表面活性剂、助染剂、生物残渣等有机类污染物质为主, 由于印染污泥含有大量的染料、助剂及衍生物, 具有一定的环境风险[11] [12] [13]; 多数污水处理厂只是将污泥送到垃圾场填埋或直接暴露在旷野中, 由于印染废水中重金属含量较高, 经处理后, 相当部分重金属转移到污泥中, 致使污水处理厂的污泥重金属含量高, 污泥中还含有有毒有害的有机物, 转移至土壤或地下水, 易造成二次污染[13]。印染污泥是由多种微生物形成的菌胶团与其吸附的有机物和无机物组成的集合体, 由于其含有大量有机物、氮、磷等营养物质, 作为“第二资源”而备受关注, 但是污泥还含有难降解的有机物、重金属、盐类、少量的病原微生物和寄生虫卵等, 因此, 国内外的相关机构开始越来越重视污泥治理问题[10]。研究表明, 印染污泥处置的优先次序是减容、利用、废弃、污泥减量化、稳定化、无害化处理后将作为资源利用将成为主流[14] [15]。

4. 印染废水的主要传统处理方法及新型处理方法研究

4.1. 印染废水的主要传统处理方法

每一种印染废水工艺都有相应的优缺点, 分析各种处理方法优缺点, 为进一步利用不同工艺的协同

作用,可研发出新的组合工艺,让印染废水的处理效果更优。物化法(吸附、絮凝法、离子交换、超滤、渗析等)、生化法(活性污泥法、厌氧法)及、生物膜法,但常规处理工艺处理效率低、成本偏高、二次污染严重[16]。表2对比概述印染废水的传统处理方法优缺点,及研究发展方向。

Table 2. Water quality characteristics of printing and dyeing wastewater in different processes
表 2. 印染废水的主要传统处理方法对比

处理方法	优点	缺点	发展方向
物化法 - 吸附法	去除水中的溶解性有机物; 投资成本小、操作方法简单、成本低	废水中的胶体和疏水性的染料很难处理; 吸附剂成本决定处理成本	高效、多功能、低成本和可回收的吸附剂
物化法 - 絮凝法	快速降低 COD 及 SS 等优点; 操作方法和要求简单, 其投资成本较低, 根据不同的水质选择合适絮凝剂[17]	用量较大, 产物化泥比较多, 提高了污泥成本费用, 极易造成二次污染[18]; 药剂还含有有毒有害物质影响处理成本	成本低、用量少, 效果好、安全无毒的药剂
生化法 - 活性污泥法	分解大量有机物质, 去除色度, 微调 pH 值, 运行费用低, 运转效率高	水质水量变化大, 可生化性比较差, 含有有毒有害物质难处理; 污泥的处理费用较高	高效、成本低的好氧工艺
生化法 - 厌氧法	降低废水的 COD, 提高了废水的 B/C, 而且产泥量少	含有定型机油污、TPA、新型助剂等难生物降解、有毒有害的物质能处理	耐冲击负荷强、耐毒害作用强、处理效率高、出水水质稳定的厌氧工艺
膜分离技术	操作简单、方便管理、出水水质好	大分子有机物是导致膜表面生成滤饼最主要的因素	高效节能、安全环保的工艺

4.2. 新型 Fenton 方法处理方法研究

Fenton 方法是常用的一种方法,在面对新的问题,进行不断的实践和创新。芬顿流化床技术[18] [19]是一种将芬顿氧化技术与流化床结晶技术相结合的技术, Fenton 流化床稳定运行时 H_2O_2 有效质量浓度为 190~210 mg/L, 且 H_2O_2 与 Fe^{2+} 物质的量比为 2.5, 工艺既可以实现芬顿试剂的高效利用, 还可以通过结晶减少铁泥的产生, 苯胺的去除效果显著, 成本显著降低, 出水的 COD、色度、SS 和总磷等参数稳定。活性炭颗粒与 Fenton 试剂复配由于活性炭颗粒对有机物的吸附容量大, 可将溶液中污染物浓缩聚集在活性炭附近, 同时利用活性炭颗粒吸附金属离子, 将 Fenton 反应引导至活性炭表面发生, 当 Fenton 反应体系中引入活性炭时, 活性炭表面因发生反应生成羟基, 则可保障吸附剂表面的羟基和有机物维持在相对较高的浓度, 在此环境下的羟基自由基与有机物发生反应的几率大为提高[20] [21], 从而从整体上提高 Fenton 氧化废水中有机物的效率。控制 Fenton 反应 pH 为 4.0, 投加 25 g/L 的活性炭颗粒, H_2O_2 的投加量为 3 mL/L 时, 最佳反应时间为 30 min。色度与 COD_{Cr} 的去除效果显著提升, 色度去除率达 88% 以上, 显著提升了 Fenton 反应在深度处理中整体上的氧化效率显著提高[22]。运用 Fenton 氧化和生物氧化脱硫处理工艺, 结合硫化黑脱硫降解菌株 *Acinetobacter* spp. DS-9, pH = 3, 氧化处理 90 min, 废水脱硫效率提高了 34.5%, COD 去除率提高了 74% [23]。

5. 印染废水处理新工艺技术分析

由于印染废水的传统处理方法有印染废水处理结果很难满足排放标准, 且具有污泥产量高、膜污染严重、生物不稳定和效率低等诸多不利的因素, 因此, 新工艺新技术仍然在不断探索[24]。

臭氧催化氧化真实印染废水处理效果显著。“臭氧 + BAF”基本工艺流程处理气浮池出水, 该工艺

对于印染废水有较好的处理效果,处理效果稳定,臭氧投加浓度、BAF 停留时间以及 ABF 反冲洗周期对处理效果有很大影响,当臭氧投加浓度为 100 mg/L 时,BAF 停留时间 2.5 h,BAF 反洗周期两周一次时,该处理工艺具有最佳运行效能,此时出水满足设计要求[25]。复合式厌氧折流板反应器(HABR),力停留时间为 10 h, B/C 提升至 0.35,有效地改善印染废水的可生化性,用于难降解有机污染废水的生物预处理,对有机物的去除效果显著[26]。催化剂去除,活性炭粉浸渍于硝酸铜溶液(6%)中 2 h,烘干于 800℃ 烧结(氮气环境),废水初始 pH 为 6~7、催化剂的投加量为 300 g/L、臭氧投放速率为 1.60 mg/(L·min)。处理 60 min 后出水 COD 为 58.7 mg/L,出水 BOD₅ 为 19.1 mg/L, COD 的去除率提高了 20%~25% [27]。

印染废水处理技术的科学组合优化,能够将自身的优点更好的协同发挥出来,从而更有针对性进行废除处理,例如阳离子交换树脂软化、活性炭-超声波、厌氧+好氧工艺优化等优化组合工艺,有效提升废水的处理效率[28][29]。对于难降解的物质,应用厌氧+好氧工艺优化组合工艺,主要过程首先是在兼性微生物作用下先进行好氧处理,然后在进行厌氧处理,促使印染废水中的大分子有机物分解成小分子,最终进行降解[30]。杨钊等[28]研究表明厌氧+好氧工艺理高盐制药废水 COD 的去除效率达到 90%以上,完成对印染废水的处理。丁静等[30]采用气浮+臭氧+磁混凝的工艺对印染废水深度处理,气浮工艺段科学合理添加混凝剂,在磁混凝工艺适合投加粉炭,结合联动上机的方式,废水出水水质达到国家直接排放标准。另外,应用材料改性,可以增加光催化处理印染废水效果。解宏端等[31]应用 TiO₂ 光催化处理印染废水,制备的活性炭纤维负载镧掺杂二氧化钛光催化剂(La-TiO₂/ACF),对实际印染废水具有脱色、COD 去除效果,同时大大提高了其可生化性能。

综合印染废水处理新工艺技术分析,印染废水处理新技术具有效率高、应用广、反应快和污染小等特点,新型处理技术在印染工序废水,进一步治理中将会有更大的发展潜力。目前,积极开展新处理技术的研究与应用,不仅对解决印染废水处理效果不佳和出水水质不达标的问题具有现实意义,还对发展高新技术用于环境保护具有更深远的意义。

6. 印染废水处理

目前采取各种传统工艺处理印染废水之后,出水质量与排放标准基本符合国家相关规定,但是也有诸多的问题存在,如运行成本较高、回用率较低等。对印染废水的处理,需要不断提高工艺,建议如下:

1) 在印染行业推行清洁生产技术,以有效减轻废水生化处理的难度,在生产工艺中改进工艺设施,最大限度地回收流失的原料,另外,企业应加强管理,实行清洁生产审核。

2) 对印染废水处理新工艺技术分析,可形成优化组合工艺,弥补单一技术的不足,充分发挥各组合单元的优势,大幅度提高出水水质。因此,根据不同种类印染废水的性质和特征进行科学严谨分析,积极优化印染废水处理工艺,探索印染废水处理新材料、新技术,不断提高印染废水处理效果及回用率。

3) 加强印染污染处理的原理机理层面的研究,加大研发投入,促进 Fenton 方法、臭氧催化氧化、光催化等新型绿色技术在实际工程中的应用。

基金项目

国家自然科学基金青年基金资助项目(21705011)。

参考文献

- [1] Razia Khan, P., Bhawana, M. and Fulekar, H. (2013) Microbial Decolorization and Degradation of Synthetic Dyes: A Review. *Environmental Science and Biotechnology*, **12**, 75-97. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9287-6>
- [2] 环境保护部. 2015 年环境统计年报[Z]. 北京: 环境保护部, 2015: 15-16.
- [3] Ranc, M., Liu, Y., Siddiqui, R., Ali Siyal, A., Mao, X., Kang, Q., et al. (2019) Pyrolysis of Textile Dyeing Sludge in

- Fluidized Bed: Analysis of Products, and Migration and Distribution of Heavy Metals. *Journal of Cleaner Production*, **241**, Article ID: 118308. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118308>
- [4] 陈文华, 李刚, 许方程, 泮琇, 温玲宁, 都林娜. 染料废水污染现状及处理方法研究进展[J]. 浙江农业科学, 2014(2): 264-269.
- [5] 王军. 混凝沉淀/电催化/两相厌氧/生物接触氧化工艺处理染料废水[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2014, 30(5): 72-74.
- [6] 王开花. 印染废水处理技术现状及发展趋势[J]. 资源节约与环保, 2020(12): 79-80.
- [7] 魏金枝, 胡琴, 高蕾, 李江伟, 羊绍英. 新型负载型粒子电极的制备及处理二氯喹啉酸农药废水的效能[J]. 功能材料, 2014, 45(18): 135-138.
- [8] Toshio, S. and Takeshi, N. (2005) Process for Producing 2,3-Pyridinecarboxylic Acid. US Patent No. 6900330 B1.
- [9] 张华, 杨雪峰, 谷朝阳, 孙志超, 赵广军, 薛方勤. 印染行业污泥资源化技术研究和工程示范[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 152-156.
- [10] 林云琴, 周少奇. 我国污泥处理/处置与利用现状[J]. 能源环境保护, 2004, 18(6): 15-18.
- [11] 胡敏. 国务院正式发布《土壤污染防治行动计划》[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(7): 52-58.
- [12] Ran, C., Liu, Y., Siddiqui, A.R., Ali Siyal, A., Mao, X., Kang, Q., et al. (2019) Pyrolysis of Textile Dyeing Sludge in Fluidized Bed and Microwave-Assisted Auger Reactor: Comparison, Migration and Distribution of Heavy Metals. *Energy*, **182**, 337-348. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.219>
- [13] Liu, J., Huang, L., Buyukada, M. and Evrendilek, F. (2017) Response Surface Optimization, Modeling and Uncertainty Analysis of Mass Loss Response of Co-Combustion of Sewage Sludge and Water Hyacinth. *Applied Thermal Engineering*, **125**, 328-335. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.008>
- [14] 杨小文, 杜英豪. 污泥处理与资源化利用方案选择[J]. 中国给水排水, 2002, 18(4): 31-33.
- [15] 武建英, 姜佩华. 印染废水处理后的污泥处置途径[J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 58-60.
- [16] 孙国富, 徐静莉. $\text{Cu}^{2+} + \text{TiO}_2$ 纳米复合催化剂的制备及光催化降解印染废水的性能研究[J]. 印染助剂, 2012, 29(8): 29-31.
- [17] 马放, 王强, 朱雪松, 单郡, 杜丛, 孙静文. 磁技术在污水处理中的应用现状及发展趋势[J]. 中国给水排水, 2010, 26(14): 34-37.
- [18] 孙兰梅. 流化床芬顿法处理邻氨基苯甲酸废水[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(6): 17-19.
- [19] 陈存, 袁昂, 赵亮, 濮徐江. Fenton 流化床工艺深度处理印染废水的研究及其应用[J]. 染整技术, 2020, 42(7): 46-49.
- [20] 孙铁刚. 芬顿+改良活性炭深度处理垃圾渗滤液的应用[J]. 广州化工, 2014, 42(18): 171-171+199.
- [21] Abou-Elela, S.I., Ali, M. and Ibrahim, H.S. (2014) Combined Treatment of Retting Flax Wastewater Using Fenton Oxidation and Granular Activated Carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, 511-517. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.010>
- [22] 张家明, 王丽萍, 邹红, 赵相南, 张灿. Fenton 试剂和活性炭复配对印染废水的深度处理研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2018, 42(4): 87-92.
- [23] 朱孝霖, 殷鹏, 刘苏煜, 吴兴可, 郭静, 蔡志强. Fenton 氧化和生物法结合深度处理硫化黑印染废水[J]. 染整技术, 2020, 42(1): 41-45.
- [24] Keiichi, T., Kanjana, P. and Teruaki, H. (2000) Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes. *Water Research*, **34**, 327-333. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7)
- [25] 田海涛, 詹天成, 丁静, 谢未, 陈董根. 臭氧-BAF 组合工艺用于印染废水深度处理实验的探讨[J]. 山东化工, 2019, 48(4): 192-194.
- [26] 赵明, 王由好, 朱五星. HABR 工艺在印染废水处理中的应用[J]. 净水技术, 2020, 39(8): 66-71.
- [27] 李桂菊, 李弘涛, 夏欣, 杨浩伟, 岳悦. 臭氧催化氧化技术深度处理印染废水的研究[J]. 天津科技大学学报, 2019, 34(2): 55-59+80.
- [28] 杨钊, 刘汉武, 李世刚, 曾晓林, 王先庆. 厌氧处理技术对制药废水处理的研究进展[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(1): 182-183.
- [29] 陶彬彬, 何小峰, 何江伟, 陈宝兴. 印染废水深度处理工艺现状及发展趋势[J]. 天津化工, 2019, 33(6): 4-6.
- [30] 丁静, 任焯, 陈董根, 谢未, 田海涛. 印染废水深度处理药剂选型及工艺运行研究[J]. 山东化工, 2020, 49(24): 268-271.
- [31] 解宏端, 孙学凯, 田丹, 林佳奇, 张薇, 杨璐安. 活性碳纤维负载铜掺杂二氧化钛处理印染废水[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 106-110.