

## 综述与专论

## 反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展

王双<sup>1</sup>,张倩<sup>2</sup>,王薇<sup>2</sup>,殷艳艳<sup>3</sup>

(1.天津大学 化工学院化学工程国家重点联合实验室,天津 300392;2.天津工业大学 材料科学与工程学院省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;3.南开大学 滨海学院环境科学与工程学院,天津 300270)

**摘要:**为了更好地指导印染废水膜分离工艺选型,分析了印染废水的来源和水质特征,总结了常见物理法、化学法、生物法处理工艺的特点与潜在问题,比较了超滤-反渗透、微滤-反渗透、膜生物反应器-反渗透等双膜工艺对纺织废水的处理效果与应用情况;同时,有针对性地对今后反渗透双膜工艺的科研攻关重点和创新发展进行了展望。

**关键词:**印染废水;深度处理;反渗透;回用

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)03-0001-04

## Research progress on printing and dyeing wastewater treatment by reverse osmosis double membrane system

WANG Shuang<sup>1</sup>, ZHANG Qian<sup>2</sup>, WANG Wei<sup>2</sup>, YIN Yan-yan<sup>3</sup>

(1. National Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300392, China; 2. State Key Laboratory for Separation of Membrane and Membrane Processes by the Ministry of Industry material science and Engineering School Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. School of Environmental Science and Engineering Nankai University Binhai College, Tianjin 300270, China)

**Abstract:** In order to effectively guide the selection of membrane separation process for printing and dyeing wastewater, the sources and water quality characteristics of this kind of wastewater were analyzed. The characteristics and potential problems of common physical, chemical and biological methods were summarized. Double membrane systems such as ultrafiltration - reverse osmosis (UF-RO), microfiltration - reverse osmosis (MF-RO), and membrane bioreactor - reverse osmosis (MBR-RO) were compared from treatment effect and application situation. In the meantime, the difficulties and innovative development of RO double membrane system were proposed.

**Key words:** Printing and dyeing wastewater; Advanced treatment; Reverse osmosis; Reuse

### 0 引言

我国是一个水资源极度匮乏的国家,水资源人均占有量仅为世界人均占有量的四分之一,而且存在分布不均,利用率低等问题。我国的纺织工业一直存在着能耗水耗高、污染严重的问题<sup>[1]</sup>。据不完全统计,我国每天印染废水的排放量高达400万t,印染厂每加工100m的织物就会产生3~

5t的废水<sup>[2]</sup>。纺织行业废水水量大,但是其废水回用率却仅有4%,是当前工业废水回用率最低的行业<sup>[3]</sup>。因此目前水资源的短缺已经严重影响了印染行业的进一步发展。同时,随着纺织印染行业科技的进步和不断创新,化学合成原料(染料和助剂)使用量大大增加,使印染废水呈现多元复杂化的趋势,抗氧化、抗生物降解、抗光降解型染

收稿日期:2019-01-03

基金项目:国家重点研发计划资助(2016YFC400509),国家重点研发计划资助(2016YFC400503)

第一作者简介:王双(1984-),女,吉林四平人,高级工程师,博士。E-mail:yqhbws@163.com

引用格式:王双,张倩,王薇,等.反渗透双膜体系在印染废水深度处理中的研究进展[J].能源环境保护,2019,33(3):1-4.

料和助剂的开发和使用对于纺织废水的处理又新增一大难题<sup>[4-7]</sup>。因此为了实现印染废水的可持续发展,提高废水回用率是缓解我国水资源现状首要解决的问题。

## 1 印染废水的来源及特点

印染废水是印染各个工序产生的废水混合体系,主要由退浆废水、煮炼废水、漂白废水、丝光废水、染色废水、印花废水等组成,因此印染废水具有以下特点<sup>[8-11]</sup>:

(1) 水量大,成分复杂。印染厂每生产 100 m 织物就会产生 3~5 t 的废水;

(2) 色度高,有机物浓度高。染料是造成废水色度的主要因素,纺织过程中的染料(如活性染料、还原染料、硫化染料等)及其对应的各种助剂都是有机合成的,因此有机物含量较高;

(3) 盐度高,毒性大。染料中含有砷、铬等重金属离子。

此外,印染废水中的难降解有机物含量较高,进入水体后长时间存留在水体中不能去除,大多数物质具有毒性,经过食物链的累积和富集,最终进入人体内,危害人们的健康<sup>[12-13]</sup>。印染各工序的废水组成及特点详见表 1。

表 1 印染废水各工序废水组成成分及特点

工序	加入成分	废水主要成分	废水特点
退浆	浆料	剩余浆料、润滑剂	pH≈12,浊度较大,废水量大,约占废水总量的 45 %
煮练	氢氧化钠、清洁剂	表面活性剂、油剂、蜡	碱性较大,水温高,BOD <sub>5</sub> 、COD <sub>Cr</sub> 均较高
漂白	双氧水、次氯酸钠	氧化剂、表面活性剂、盐	水量大,但污染较轻,BOD <sub>5</sub> ≈200 mg/L
丝光	氢氧化钠	浓碱、纤维	强碱性,SS、BOD <sub>5</sub> 、COD <sub>Cr</sub> 均高,含有大量的纤维杂质
染色	染料、表面活性剂、元明粉、保险粉等化学试剂	残留染料、表面活性剂、染料助剂	废水量大,呈强碱性、色度高,浓度高,SS少,BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub> <0.2,可生化性差、难降解
印花	色浆	染料、助剂、浆料	COD <sub>Cr</sub> 、BOD <sub>5</sub> 均高

## 2 印染废水的传统处理方法及优缺点

常见的印染废水处理有物理法、化学法、生物法<sup>[14-17]</sup>。

其中物理法是将污染物进行转移以实现净化水体的作用。常见的物理法有吸附法、膜分离法、磁分离法等。由于不能将污染物消除,因此常常作为印染废水的预处理方法,以便回收废水中的染料分子、降低盐度和金属离子浓度,提高其可生化性,但物理法不能去除水中的胶体和疏水染料,仅能吸附阳离子染料、酸性染料和活性染料。

化学法是将污染物进行氧化分解或电解分解成小分子物质再进行小分子的脱除。常见的化学法有化学氧化法、电化学法、高级氧化法等。这种方法进行印染废水的脱色能够取得较好的效果,但是运行成本高、能耗高、对亲水性染料脱色较差,大规模推广应用有一定困难。

生物法是利用微生物酶来氧化或还原染料分子,破坏其不饱和键及发色基团,从而达到处理目的的一种印染废水处理方法。常见的生物法有活性污泥法、臭氧氧化法、好/厌氧氧化法等。生物法能将难生化降解的大分子污染物分解掉,改善印染废水的可生化性,同时具有操作简单、运行费用

低、无二次污染等优点。但是生物法处理印染废水的不足之处在于微生物对营养物质、pH、温度等条件有一定的要求,难以适应印染废水水质波动大、染料种类多、毒性高的特点。

实际的印染废水处理过程中通常是几种常用方法的组合,以取得最佳处理效果。但是传统方法处理后的印染废水虽然能够达到废水排放的标准,但距离废水回用的标准相差较远,因此需要寻求分离性能更好的工艺进行印染废水深度处理与回用<sup>[18]</sup>。

## 3 膜分离技术在印染废水处理中的应用

膜分离技术因其分离效率高、操作简单、过程易控制、无二次污染等优点,符合我国当前环境保护的可持续发展战略国情。近年来膜分离技术在印染废水的处理中得到了广泛的应用<sup>[2,18]</sup>。膜分离法进行印染废水的处理是根据不同的废水特点及社会效益选择孔径大小适合的膜进行废水处理。

## 4 反渗透技术在印染废水深度处理中的应用

印染废水中的悬浮物、大分子等可以通过超滤、微滤或其他分离技术处理,但是处理后的出水

水质仍然存在盐度高的问题。目前脱盐工艺一般采用反渗透技术。20 世纪 60 年代发展起来的膜分离技术,主要依靠膜压差来促进溶剂和溶质的分离。近年来反渗透膜因其优异的膜分离性能(如可以截留微生物、COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、小分子以及离子等,只有水分子和溶剂分子可以通过,对钠离子的截留率高达 99.5 %等)成为印染废水处理的研究热点<sup>[19-21]</sup>。

印染废水通过反渗透膜的处理后能够回用到纺织行业生产中的各个工序,且回用率达 50 %~70 %,能够产生一定的经济效益和社会效益。但是反渗透膜也存在着易污染、使用寿命短、操作费用高等缺陷,因此为了给后续的反渗透体系提供稳定合格的进水水质,印染废水在进入反渗透系统之前需要先进行一步筛分过滤,符合反渗透膜的进水水质要求。因此单一的反渗透膜水处理技术已经很难满足当下的产水水质要求和经济发展趋势,故采用双膜法或多膜法来进行印染废水的深度处理及回用是当前废水处理的发展趋势及研究热点<sup>[22-23]</sup>。常见的反渗透双膜组合工艺有超滤-反渗透,微滤-反渗透,膜生物反应器-反渗透等。

#### 4.1 超滤-反渗透系统

超滤技术去除悬浮物、大分子物质效果良好,能够有效避免反渗透系统的污染,高效稳定的去除污染物,在反渗透的预处理和中水回用等领域发挥了重要作用,是当前印染废水深度处理回用中使用最多的一种双膜法水处理技术。

如苏南某印染公司主要开发销售高档棉质衣物,印染废水中含有大量的染料、助剂,种类较多且复杂。该公司采用预处理系统+超滤-反渗透的工艺对印染废水进行深度处理及回用,运行结果显示:色度去除率及 COD<sub>Cr</sub> 去除率分别达到了 98.8 %和 94.2 %,反渗过滤后出水水质电导率约 55.3~83  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,硬度 $\leq 10 \text{ mg}/\text{L}$ ,出水水质中未检测出铁锰等重金属离子,达到了纺织印染工业污染物排放标准,且废水回用率达到了 50 %<sup>[24]</sup>。

如南方某印染公司采用过滤器系统+超滤-反渗透工艺技术处理印染废水,运行结果表明:经过超滤-反渗透双膜系统过滤后,出水的各项指标均优于纺织染整工业废水中的废水回用水质标准,且出水电导率达到了 17  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,COD<sub>Cr</sub> 和 BOD<sub>5</sub> 均未检测出,出水可回用于染色工序中<sup>[25]</sup>。

如圣山集团的废水也采用超滤-反渗透双膜系统进行废水深度处理及回用,运行结果显示回用系统设计出水水质可以回用于印染工序,详细

进水水质和出水水质见表 2<sup>[26]</sup>。

表 2 印染废水的进水水质和出水水质

指标项	进水水质	出水水质
COD <sub>Cr</sub> , mg/L	$\leq 95$	$\leq 20$
SS	$\leq 30$	$\leq 5$
电导率, $\mu\text{s}/\text{cm}$	$\leq 1\ 200$	$\leq 100$
色度	$\leq 30$	$\leq 8$
pH	6~9	6.5~8

#### 4.2 微滤-反渗透系统

微滤膜的膜孔相对较大,因此只能用于简单的粗过滤,去除细菌病毒等大分子物质。其发挥的作用与超滤技术相似,均作为反渗透技术的预处理方法。

如佛山某化纤织造公司采用多介质过滤-活性炭过滤-YD 微滤-反渗透的处理工艺,工程实践表明出水水质可以达到印染行业的用水要求,可回用于印染行业<sup>[27]</sup>。

张景丽等<sup>[28]</sup>对某集团印染废水采用水解酸化-接触氧化-连续微滤-反渗透的处理工艺进行深度处理回用,结果表明反渗透的出水水质优于企业染整软水标准,可以回用于染整阶段,回用率达到了 66.7 %。

#### 4.3 膜生物反应器-反渗透系统

膜生物反应器主要是结合膜分离和生物反应器两者优点的水处理技术,该法使得系统性能更加完善。膜生物反应器主要是在生物反应器中保持高活性污泥浓度,提高生物处理有机负荷,提高印染废水的可生化性<sup>[29-30]</sup>。

邢奕等<sup>[31]</sup>采用膜生物反应器-反渗透工艺对印染废水进行深度处理及回用的实验。研究表明,原水经过膜生物反应器系统处理后,色度、COD、SS 的去除率分别达到了 87.5 %、89.9 %和 100 %。膜生物反应器系统的出水水质满足了反渗透系统的进水水质要求,通过反渗透系统处理后,盐度和硬度的去除率分别达到了 99.64 %和 99.62 %,同时可进一步去除剩余的色度和 COD,系统出水水质满足生产回用的要求。

### 5 展望

随着我国经济社会的不断发展,废水排放标准的日趋严格,传统处理方法已经不能满足现代工业的要求,而膜分离技术作为一种高新技术,其污染物去除效率高、设备简单、操作方便、无相变和节约能源等方面的特点,使其在印染废水处理方面的应用具有巨大的潜力。其中反渗透技术的

去除率高、脱盐率高、出水水质优异等优点,使得反渗透技术在水处理领域受到了广泛的应用。

## 参考文献

- [1] 张翠萍.面向生态的区域水资源优化配置与建模研究[D].华中科技大学,2007.
- [2] 朱虹,孙杰,李剑超.印染废水处理技术[M].北京:中国纺织出版社,2004:16.
- [3] 袁海源.纺织染整废水的再生利用研究与回用水水质标准的制定[D].东华大学,2007.
- [4] 章杰.我国印染助剂的发展机遇和创新途径[J].印染,2009,35(21):41-45.
- [5] 王聪.印染废水高效脱色降解菌的分离、筛选和鉴定[J].中国科技信息,2012(12):47-47.
- [6] 章杰.我国纺织印染助剂的发展机遇和创新途径[J].上海染料,2010,38(1):30-37.
- [7] Sahinkaya E, Uzal N, Yetis U, et al. Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3):1142-1148.
- [8] 马秋丽,张学文.物化-生化组合工艺处理纺织染整废水综述[J].低碳世界,2014(23):1-2.
- [9] 戴日成,张统,郭茜,等.印染废水水质特征及处理技术综述[J].给水排水,2000,26(10):33-37.
- [10] 公振宇.印染废水水质特点及处理技术综述[J].江西化工,2017(4):24-27.
- [11] 魏铁军.印染废水处理的工艺选择[J].环境与发展,2007,19(1):53-57.
- [12] 孙晓君,冯玉杰,蔡伟民,等.废水中难降解有机物的高级氧化技术[J].化工环保,2001,21(5):264-269.
- [13] 张林生.印染废水处理技术及典型工程[M].化学工业出版社,2005.
- [14] 瓮亮,吴赞敏,李洪霞.印染废水的处理方法及进展[J].印染助剂,2005,22(11):10-13.
- [15] 李晓亮,边伟,潘东琪.浅谈印染废水组成及处理方法[J].科技风,2016(9):196-196.
- [16] 彭会清,许开.印染废水处理方法进展与述评[J].江西理工大学学报,2003,24(4):59-63.
- [17] 运长龙,魏春飞.印染废水生物处理方法[J].辽宁化工,2013(7):879-883.
- [18] 王薇,张倩,刘冬青,等.膜集成技术在纺织废水处理中的应用进展[J].水污染及处理,2018,6(1):54-62.
- [19] 张鑫,曹映文.印染废水反渗透膜处理及回用技术[J].印染,2008,34(14):36-38.
- [20] 邱仁荣,赵颖,姚曙光.印染废水深度处理及回用技术的研究现状[J].工业水处理,2007,27(9):11-15.
- [21] 任松洁,丛伟,张国亮,等.印染工业废水处理与回用技术的研究[J].水处理技术,2009,35(8):14-18.
- [22] 李健,朱清漪,徐竟成.反渗透技术在工业废水回用中的应用研究[J].上海纺织科技,2008,36(5):8-10.
- [23] 刘劲松,张健君,杨淑芳,等.印染废水的超滤/反渗透膜法深度处理及回用[J].印染,2013,39(10):32-34.
- [24] 操家顺,浩长江,方芳.印染废水回用的反渗透预处理技术[J].环境科学研究,2014,27(7):742-748.
- [25] 叶舟,王敏.超滤/反渗透双膜法处理印染废水及其回用工程应用[J].环境工程,2011,29(6):128-131.
- [26] 李玉琼,唐晓燕.UF-RO膜技术在印染废水回用工程中的应用[J].环境与发展,2015,27(6):81-85.
- [27] 钟毓.膜技术在印染废水深度处理回用中的应用[J].工业用水与废水,2011,42(3):76-77.
- [28] 张景丽,曹占平.印染废水处理及回用实例[J].给水排水,2007,33(8):65-67.
- [29] 俞建兵.膜生物反应器在工业废水处理中的应用[J].低碳世界,2017(12):4-5.
- [30] 付翠彦,张光辉,顾平.膜生物反应器在污水处理中的研究应用进展[J].水处理技术,2009,35(5):1-6.
- [31] 邢奕,鲁安怀,洪晨,等.膜生物反应器(MBR)-反渗透(RO)工艺深度处理印染废水的实验研究[J].环境工程学报,2011,05(11):2583-2586.

(上接第 33 页)

- [8] 陈翠忠,高宇学,王文迪,等.温度对 SBR 生物脱氮效能的长期影响[J].环境工程,2018,36(6):68-72.
- [9] 朱绍盛.某污水处理厂 A/O 生物脱氮结合化学除磷工艺水质检测分析[J].能源环境保护,2017,31(4):62-64.
- [10] Pelaz L, Góme A, Letona A, et al. Nitrogen removal in domestic wastewater. Effect of nitrate recycling and COD/N ratio [J]. Chemosphere, 2018, 212: 8-14.
- [11] 王坤,秦树林,王忠泉.微电解耦合生物增浓工艺处理制药废水工程[J].水处理技术,2017,43(10):124-127.
- [12] Coats E R, Brinkman C K, Lee S. Characterizing and contrasting the microbial ecology of laboratory and full-scale EBPR systems cultured on synthetic and real wastewaters[J]. Water Research, 2017, 108: 124-136.
- [13] 李冬,曹美忠,郭跃洲,等.不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求[J].环境科学,2018,39(7):3247-3253.
- [14] Chu Y B, Li M, Liu J W, et al. Molecular insights into the mechanism and the efficiency-structure relationship of phosphorus removal by coagulation[J]. Water Research, 2018, 147(15): 195-203.
- [15] 樊香妮.温度对强化生物除磷(EBPR)系统处理性能及种群关系的影响[D].西安建筑科技大学,2016.