



# 印染废水中水回用及 RO 浓水深度处理工程实例

陈彦安,徐百龙,杜 平,刘彬彬

(浙江开创环保科技股份有限公司,浙江杭州 311121)

**[摘要]** 针对印染废水水质复杂、有机物含量高、难降解的特点,采用“水解酸化—好氧生化—增强生物膜反应器(EMBR)—反渗透(RO)—电催化氧化(ECOP)”耦合工艺对某印染厂印染废水处理工艺进行改造,工程实际运行情况表明,该组合工艺能有效降低印染废水中的 COD 和色度,但对总氮的去除效果不明显。EMBR 系统进水 COD 在 120 mg/L 以下,出水经 RO 浓缩 3.3 倍后,RO 浓水进入 ECOP 系统进行深度处理,其出水污染物浓度低于《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中表 2 限值。整个工艺产水回用率由 70% 提高至 86%,年节约用水 5.8 万 t,年减少支出 36 万余元。

**[关键词]** 印染废水;RO 浓水深度处理;污水回用

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0157-06

## Project case of reclaimed water reuse and RO concentrated water advanced treatment of printing and dyeing wastewater

CHEN Yan'an, XU Bailong, DU Ping, LIU Binbin

(Zhejiang Pioneer Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

**Abstract:** In view of the characteristics of printing and dyeing wastewater with complex water quality, high organic content, and difficult degradation, the “hydrolysis acidification-aerobic biochemical-enhance membrane bio-reactor (EMBR)-reverse osmosis (RO)-electro-catalytic oxidation with pulse (ECOP)” coupling process was used to transform printing and dyeing wastewater treatment unit of a dyeing factory. The actual operation of the project showed that the combined process could effectively reduce the COD and chroma, but the removal effect of total nitrogen was not obvious in dyeing wastewater. The COD content of the EMBR system influent was below 120 mg/L. The concentration of the pollutants in the effluent was lower than the limit value in Table 2 of “Discharge Standard of Water Pollutants for Textile Dyeing and Finishing Industry” (GB 4287—2012). The water reuse rate of the whole process increased from 70% to 86%. The annual water saving was 58 000 t, and the annual expenditure was reduced by more than 360 000 yuan.

**Key words:** printing and dyeing wastewater; advanced treatment of RO concentrated water; wastewater reuse

近年来,随着工业化进程的加快,印染纺织业也进入快速发展阶段,排放了大量的有机废水。印染废水具有产生量大、有机污染物含量高、含有有毒重金属和致癌物质<sup>[1]</sup>、色度深、pH 波动幅度大、水质变化剧烈等特点<sup>[2-3]</sup>。目前,印染废水的二级处理工艺主要以物理化学法和生物处理法为主,生物处理法虽具有良好的有机物去除率<sup>[4-5]</sup>,但经生物处理后,废水的 B/C 降低,废水的可生化性差,同时,越来越

多的印染厂对回用水的需求量增大,需用反渗透(RO)系统对生化处理后的废水进行浓缩和回用,RO 浓水因具有浓缩倍数较高、含盐量较高、难降解有机物浓度高、色度高、B/C 低等特点,常规的生化 and 物化等方法无法对 RO 浓水进行有效的处理<sup>[6-7]</sup>;臭氧催化氧化用催化剂促进臭氧分解,产生更多的高活性羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),无选择性地与污染物快速反应且反应完全,可有效降解废水中难降解污染

**[基金项目]** 浙江省重点研发计划项目(2021C03169)

物<sup>[8]</sup>,但存在投资大、运行成本高等不足;原位强化膜生物反应器工艺<sup>[9]</sup>(Enhance membrane bioreactor, EMBR)是膜生物反应器与生物技术有机结合的新型废水处理技术,通过向膜生物反应器的膜池中加入生物填料,使微生物附着在填料上,进一步提高对 COD 等有机物的去除效果,大大强化了生物反应器的功能。与传统的生物处理方法相比,具有生化效率高、抗负荷冲击能力强等优势,同时还具有出水水质稳定、占地面积小、排泥周期长、易实现自动控制等优点。电催化氧化工艺(Electro-catalytic oxidation with pulse, ECOP)主要是利用具有催化性能的金属氧化物电极,产生具有强氧化能力的羟基自由基或其他自由基氧化水中污染物,使其完全氧化分解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,以达到去除废水中有机物、氨氮和苯胺的目的<sup>[10-11]</sup>。

嘉兴某印染厂废水处理系统处理量为 1 000 m<sup>3</sup>/d,采用水解酸化—好氧—二沉池—终沉池—MBR—RO 工艺处理印染废水,前期因对回用水水量的要求较低,RO 系统回收率仅有 40%~50%,RO 浓水 COD 低于《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中表 2 限值,可直接外排。随着该印染厂对高品质回用水需求量的增大,需将 RO 系统回收率提高至 70% 以上,此时 RO 浓水 COD 为 330 mg/L 左右,远高于排放标准。业主拟采用活性炭粉吸附工艺去除 RO 浓水中的 COD<sup>[12]</sup>,但活性炭为消耗品,投加成本较高,自动化程度低,操作繁琐,需额外增加人工成本,吸附饱和的活性炭需返回压滤机工段进行压滤处理,进而又产生固废,增加固废处理费用。

针对该印染厂现场运行情况和水质情况,结合“源头减排—过程控制—末端治理”的全流程废水治理理念<sup>[13]</sup>,确定采用 EMBR—RO—ECOP 工艺深度处理印染废水,EMBR 系统进一步降低 RO 进水中的 COD,经过 ECOP 工艺对 RO 浓水进行深度处理后外排。ECOP 工艺操作简便、维护便捷,可有效去除废水中的 COD 和色度,成本是活性炭粉吸附 COD 的 1/2。

## 1 废水来源

该印染厂废水主要来自散毛染色、成衣水洗工段,废水中的主要成分为活性染料、酸性染料和分散

染料,废水中所含污染物质主要有天然有机物质(天然纤维所含的蜡质、胶质、半纤维素、油脂等)及人工合成有机物质(染料、助剂、浆料等),企业产生的废水水质及排放限值见表 1。

表 1 嘉兴某印染废水水质组成及排放限值

Table 1 Water quality composition and discharge limits of a printing and dyeing wastewater in Jiaxing

指标	数值	排放限值
pH	8.32	6~9
色度/倍	260	80
总氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	24.5	30
悬浮物/(mg·L <sup>-1</sup> )	213	100
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	945	200

注:执行标准为 GB 4287—2012 表 2 间接排放标准。

## 2 工程概况

### 2.1 印染厂改造前工艺流程

该印染厂废水处理系统处理量为 1 000 m<sup>3</sup>/d,采用水解酸化—好氧—二沉池—终沉池—MBR—RO 工艺(如图 1 所示)处理印染废水,前期因对回用水水量要求较低,RO 系统回收率仅有 40%~50%,RO 浓水 COD 小于 200 mg/L,可直接外排。

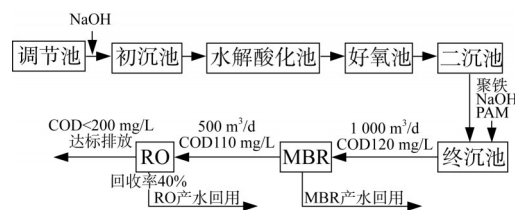


图 1 改造前工艺流程

Fig. 1 Process flow chart before transformation

### 2.2 印染厂改造后工艺流程

现因厂区实际生产需要,需提高整个系统的产水回用率,改造后产水回用率 > 80%,其中 MBR 系统产水回用量为 500 m<sup>3</sup>/d,回用率为 50%,作为低品质回用水;RO 系统产水回用率为 72%,作为高品质回用水;系统整体水回收率为 86%,每天节省自来水 3 840 t。提高 RO 系统产水回用率后,RO 浓水 COD > 200 mg/L 时需对 RO 浓水进行深度处理,COD 和 TN 低于排放标准后再进行排放。

针对该印染厂现场的运行情况和水质情况,采用 EMBR—RO—ECOP 工艺进行深度处理,改造后的系统中,EMBR 系统进一步加强了对 COD 的去除,采

用ECOP工艺对RO浓水进行深度处理,ECOP工艺具有操作简单、维护便捷,可有效去除废水中难降解的COD,具体工艺流程见图2。

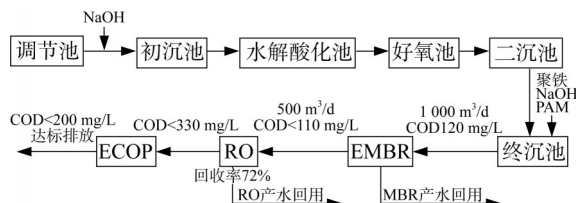


图2 改造后工艺流程

Fig. 2 Process flow chart after transformation

### 2.3 改造后主要构筑物及设备参数

(1)初沉池。利旧,半地上钢砼结构,尺寸4 m×5.5 m×5.5 m,有效水深为5 m,有效容积为605 m<sup>3</sup>,停留时间为2.6 h。

(2)水解酸化池。利旧,半地上钢砼结构,尺寸44 m×5.5 m×5.5 m,有效水深为5 m,有效容积为1 210 m<sup>3</sup>,停留时间为28.8 h,溶解氧质量浓度为0.5 mg/L。

(3)好氧池。利旧,半地上钢砼结构,尺寸44 m×5 m×5.5 m,有效水深为5 m,有效容积为1 100 m<sup>3</sup>,停留时间为26.2 h,溶解氧质量浓度为2~3 mg/L,污泥质量浓度为2 500~3 500 mg/L。配备罗茨风机2台(1用1备)。

(4)二沉池。利旧,半地上钢砼结构,尺寸36 m×2.5 m×5.5 m,有效水深为5 m,有效容积为450 m<sup>3</sup>,表面负荷为0.5 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。配备刮泥机1台,污泥回流泵2台(1用1备)。

(5)终沉池。利旧,半地上钢砼结构,尺寸36 m×2.5 m×5.5 m,有效水深为5 m,有效容积为450 m<sup>3</sup>,表面负荷为0.5 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)。配备刮泥机1台。

(6)EMBR膜池。2座,利旧,半地上钢砼结构,单个膜池尺寸2.8 m×2.5 m×5.5 m,有效水深为4.5 m,单个膜池有效容积为31.5 m<sup>3</sup>。

(7)EMBR膜组件。采用96片杭州求是帘式中空纤维膜组件,单个膜架48片膜,单片膜面积为30 m<sup>2</sup>,产水能力 $Q=42$  m<sup>3</sup>/h。配备自吸泵3台(2用1备),反洗泵2台(1用1备),反洗保安过滤器1台,罗茨风机2台(1用1备)。

(8)EMBR填料。采用青岛浩邦生物填料,亲水性聚氨酯凝胶材质,(20±1) mm,比表面积为4 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,

相对密度为1.02,投加比例为18%。

(9)RO膜组件。利旧,采用54支8060陶氏抗污染型苦咸水膜元件,9支6芯装膜壳,两段式设计,系统设计回收率72%。配备保安过滤器1台,增压泵1台,高压泵1台,膜清洗装置1套。

(10)ECOP单元。新建,采用杭州格林艾尔ECOP装置,电解槽PP+A3材质,尺寸3 m×1.5 m×1.8 m,有效容积为4.5 m<sup>3</sup>,停留时间为42 min。电极板采用钛基改性氧化铅电极,网状结构,工作电流为500 A,工作电压为50 V,工作电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>,电解氧化时间为42 min。配备70V/600A整流机1台,产水输送泵1台。

## 3 改造后EMBR-RO-ECOP工艺对污染物的去除效果

### 3.1 EMBR系统对COD的去除效果

10月22日向膜池中加入生物填料并接种微生物,考察EMBR加入生物填料前后COD的变化趋势,结果见图3。

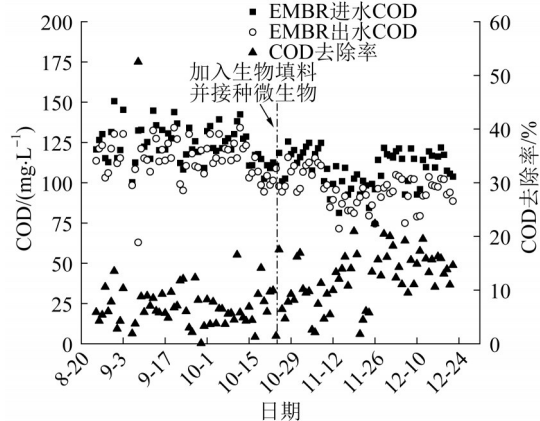


图3 EMBR加入生物填料前后COD的变化趋势

Fig. 3 Change trend of COD before and after adding biological filler to EMBR

由图3可知,膜池中刚接种微生物的10 d内,系统进水平均COD为120 mg/L,系统出水平均COD为110 mg/L,COD的去除率基本没有变化,说明此时膜池内微生物还未生长至必要数量,接种微生物10 d后,系统进水平均COD为110 mg/L,系统出水平均COD为96 mg/L,COD的去除率有明显提升,平均去除COD由9.07 mg/L增大至13.55 mg/L,平均COD去除率从7.5%左右提升至12.4%,在这个阶段,EMBR

系统中微生物开始大量繁殖,废水中的COD经好氧微生物降解后有些许下降。

### 3.2 EMBR系统对TN的去除效果

考察8月25日至12月22日的EMBR系统进水和出水TN的变化趋势,结果见图4。

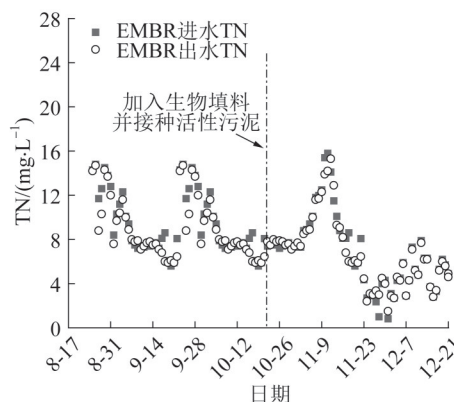


图4 EMBR加入生物填料前后TN变化趋势

Fig. 4 change trend of TN before and after adding biological filler to EMBR

由图4可知,加入生物填料前后,EMBR进水和出水的TN数值基本相同,说明EMBR系统对TN基本没有去除效果,主要原因为TN的去除主要发生在生化系统的反硝化阶段,EMBR系统出水的TN主要受前工段的影响。

### 3.3 ECOP系统对COD的去除效果

ECOP系统可调节参数为电流、电压和进水流量,电流调至550 A,电压调至52 V,为使出水COD低于排放限值,调试前几天RO系统回收率从40%缓慢调整,到8月27日,RO系统回收率调至72%,考察ECOP系统调节pH前后COD的变化趋势,结果见图5。

由图5可知,调节pH前,ECOP系统对COD的去除仅有90 mg/L左右,同时,RO浓水中的COD基本保持在400~450 mg/L,大幅度超过ECOP系统设计处理量,主要原因为生化系统进水水温超过40℃,生化系统温度过高,抑制了微生物的活性,进而导致系统COD过高。从整个系统的稳定运行考虑,进行了两方面改进:一是加强对生化系统的日常监控;二是通过实验室进行实验优化电催化氧化系统的运行条件。通过实验室实验发现,RO浓水的pH为8~8.5,偏弱碱性。pH对于COD的去除来说是一个很重要的影响因素<sup>[14-15]</sup>,实验室将RO浓水pH调节至

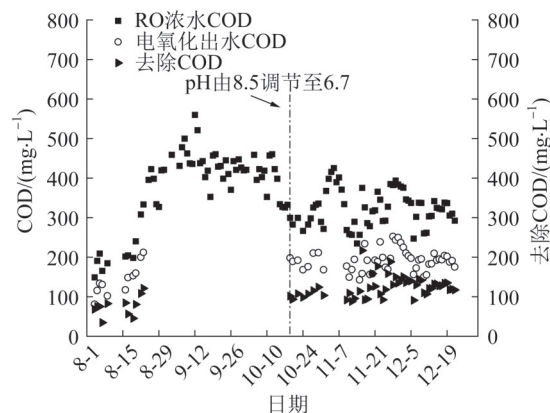


图5 ECOP调节pH前后COD的变化趋势

Fig. 5 Change trend of COD before and after pH adjustment by ECOP

6.7左右时,电催化氧化系统对COD的去除效果明显提升。现场用盐酸调节pH至6.7,ECOP系统进水COD小于330 mg/L时,ECOP出水COD小于200 mg/L,系统在之后一个月的运行期间保持稳定,出水COD指标达到排放要求。

### 3.4 ECOP系统对TN的去除效果

考察10月22日至12月22日RO浓水和电催化氧化系统出水TN的变化趋势,结果见图6。

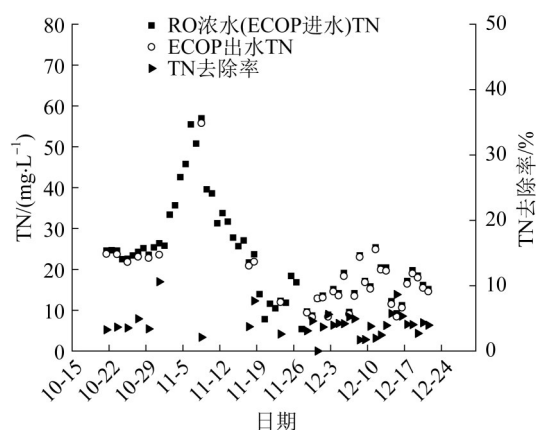


图6 ECOP调节pH前后TN的变化趋势

Fig. 6 Change trend of TN before and after pH adjustment by ECOP

由图6可知,ECOP系统对该废水中TN的去除效果不是很明显,主要原因为RO浓水中的TN主要以硝态氮的形式存在,电催化氧化系统可以氧化废水中的氨氮,但其他形态的氮去除效果不明显<sup>[16]</sup>;为保证出水TN达标,需重点控制生化系统的运行条件,使生化系统稳定运行,以达到最终出水TN达标排放。



### 3.5 ECOP系统对色度的去除效果

观察 ECOP 系统进出水颜色(从左至右分别为进水、电解 30 min 出水、电解 60 min 出水、电解 90 min 出水),结果见图 7。



图 7 ECOP 进水、出水的颜色变化

Fig. 7 Color change of ECOP inlet water and outlet water

图 7 中 ECOP 进水、电解 30 min 出水、电解 60 min 出水、电解 90 min 出水对应的色度分别为 173 倍、56 倍、46 倍、32 倍,由此可知,ECOP 系统对色度的去除效果显著,电解 30 min 时基本去除了废水中的大部分颜色,且出水色度小于 80 倍(低于 GB 4287—2012 表 2 间接排放限值)。

## 4 经济效益分析

该系统的运行成本主要包括电耗和药剂费用,其中平均吨水电耗为  $(1.76 \pm 0.1) \text{ kW} \cdot \text{h}$ ,电费按 0.7 元/(kW·h)计,吨水电费为 1.23 元;药剂费包括日常维护药剂和化学清洗药剂费用,吨水药剂费用为 0.46 元,吨水电费和药剂费合计为 1.69 元,具有明显的经济效益。

## 5 结论

(1)EMBR 系统可加强 COD 的去除效果,系统改造后,平均去除 COD 由 9.07 mg/L 增大至 13.55 mg/L,平均 COD 去除率由 7.5% 增大至 12.4%。

(2)ECOP 系统可有效降低 RO 浓水中的 COD,加酸调节 pH 后,RO 浓水中去除的 COD 由 90 mg/L 左右提升至 130 mg/L 左右。

(3)ECOP 系统对主要以硝态氮形式存在的含氮废水的 TN 去除效果不明显,应加强前工段 AO 系统的运行参数调整,保证出水 TN 的稳定。

(4)针对整个工艺的运行情况,EMBR 系统进水 COD < 120 mg/L 时,RO 系统回收率为 70%,ECOP 系统

出水 COD 稳定在 200 mg/L 以下,总体来说,EMBR-RO-ECOP 系统运行稳定,预处理进水 COD < 120 mg/L 时,系统出水 COD < 200 mg/L,低于《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)中的 COD 排放限值。

(5)1 000 m<sup>3</sup>/d 印染废水深度处理工艺吨水运行费用为 1.69 元,年节约用水 5.8 万 t,年减少支出 36 万余元。

### 参考文献

- [1] 姜金宏,何席伟,熊晓敏,等. 纺织印染废水毒性特征与控制技术研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 77-87.  
JIANG Jinhong, HE Xiwei, XIONG Xiaomin, et al. Research progress on toxicity characteristics and control technologies of textile dyeing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 77-87.
- [2] 马玉萍. 印染废水深度处理工艺现状及发展方向[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(4): 1-5.  
MA Yuping. Current situation and development direction of advanced treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Industrial Water & Wastewater, 2013, 44(4): 1-5.
- [3] 程家迪,黄周满. 水解酸化+A/O+UF+RO 处理低浓度印染废水回用工程[J]. 工业水处理, 2017, 37(5): 98-100.  
CHENG Jiadi, HUANG Zhouman. Reuse project on the treatment of low-concentration printing and dyeing wastewater by hydrolytic acidification+A/O+UF+RO hybrid process [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(5): 98-100.
- [4] 徐小峰,陈德超,唐国平,等. 印染废水处理回用工程实例[J]. 水处理技术, 2019, 45(3): 65-68.  
XU Xiaofeng, CHEN Dechao, TANG Guoping, et al. Engineering project of the treatment and reuse of printing and dyeing wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(3): 65-68.
- [5] 杨楠楠,刘永红,王宁,等. 水解酸化-MBBR 生物处理印染废水工艺[J]. 西安工程大学学报, 2020, 34(4): 38-42.  
YANG Nannan, LIU Yonghong, WANG Ning, et al. Printing and dyeing wastewater treatment by hydrolysis acidification-MBBR biological technology [J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2020, 34(4): 38-42.
- [6] 段锋,董卫果,田陆峰,等. 反渗透浓水中难降解有机物的去除技术研究进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(1): 22-26.  
DUAN Feng, DONG Weiguo, TIAN Lufeng, et al. Research progress in the removing technologies of non-degradable organic substances in reverse osmosis (RO) concentrate [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(1): 22-26.
- [7] 王艳霞,李海芳,隋峰. 印染废水中试处理研究[J]. 工业水处

- 理, 2014, 34(9): 74-76.
- WANG Yanxia, LI Haifang, SUI Feng. Pilot-scale research on printing and dyeing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(9): 74-76.
- [8] 杨彬, 杨文斌, 文志潘, 等. 催化臭氧氧化印染工业园尾水提标处理研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(12): 64-68.
- YANG Bin, YANG Wenbin, WEN Zhipan, et al. Catalytic ozonation tail water treatment of printing and dyeing industrial park to meet the upgrading emission standard [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(12): 64-68.
- [9] 周颖, 许振良, 陈桂娥, 等. 强化 MBR 处理含酚毒性废水及膜过滤特性的研究[J]. 膜科学与技术, 2009, 29(3): 99-102.
- ZHOU Ying, XU Zhenliang, CHEN Guie, et al. Study on the treatment of the toxic wastewater with phenol and membrane filtration performance in an enhancing membrane bio-reactor[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(3): 99-102.
- [10] 戴启洲, 蔡少卿, 王家德, 等. 电催化氧化/生物法联用处理高浓度化工废水[J]. 中国给水排水, 2010, 26(12): 96-99.
- DAI Qizhou, CAI Shaoqing, WANG Jiade, et al. Electrocatalytic oxidation/biological process for treatment of high concentration chemical wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(12): 96-99.
- [11] 牟兴琼, 董冰岩, 王辉, 等. 电催化氧化法降解水中玫瑰精 B 的试验研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 109-111.
- MU Xingqiong, DONG Bingyan, WANG Hui, et al. Experimental study on the degradation of rhodamine B in wastewater by electrochemical catalytic oxidation[J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(8): 109-111.
- [12] 狄惠琴, 张沂岷, 王洪涛. 化纤纺织染整废水中锑污染控制策略[J]. 工业水处理, 2021, 41(12): 22-28.
- DI Huiqin, ZHANG Yidi, WANG Hongtao. Strategies on antimony pollution control in the chemical fiber textile dyeing and finishing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(12): 22-28.
- [13] 薛罡. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17.
- XUE Gang. Technology progress of dyeing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 10-17.
- [14] 罗安程, 楼显盛, 陈宣才, 等. A/O-电催化氧化法处理中转站垃圾渗滤液[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(5): 49-51.
- LUO Ancheng, LOU Xiansheng, CHEN Xuancal, et al. A/O-electrocatalytic oxidation treatment for leachate in garbage transfer station [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2021, 33(5): 49-51.
- [15] 石旭华. 催化氧化法降低印染废水中 COD 的试验研究[J]. 汕头大学学报(自然科学版), 2000, 15(1): 69-72.
- SHI Xuhua. Experiments on reduction of COD in waste water formed during printing and dyeing by means of catalytic oxidation [J]. Journal of Shantou University (Natural Science Edition), 2000, 15(1): 69-72.
- [16] 朱琼芳, 何家平. 电催化氧化处理电镀废水尾水的研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(7): 752-755.
- ZHU Qiongfang, HE Jiaping. Application of electro-catalytic oxidation in treatment of electroplating wastewater tailwater[J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49(7): 752-755.
- 
- [作者简介] 陈彦安(1992—), 硕士, 助理工程师。电话: 15117249453, E-mail: 443976500@qq.com。
- [收稿日期] 2022-11-15(修改稿)