

---

# 《印染工业高盐废水污染防治技术规范》编制说明

山东建筑大学

二〇一八年一月

## 目 录

<b>1 印染工业概况</b> .....	<b>1</b>
1.1 印染企业分布 .....	1
1.2 印染工艺.....	2
1.2.1 工艺概述.....	2
1.2.2 典型工艺流程.....	2
1.2.3 不同工艺原材料耗用量.....	4
<b>2 印染废水特点</b> .....	<b>4</b>
2.1 污染物来源及其污染物组分 .....	4
2.1.1 污染物来源 .....	4
2.1.2 印染废水污染程度 .....	4
2.1.3 主要特征污染物.....	5
2.2 不同印染工艺排放废水的污染物浓度.....	6
2.2.1 棉纺废水.....	6
2.2.2 毛纺废水.....	6
2.2.3 丝绸废水.....	6
2.2.4 合成纤维废水.....	6
2.2.5 牛仔服饰废水.....	7
2.2.6 麻纺废水.....	7
2.2.7 其它织物废水.....	7
2.3 棉印染各工序废水特点.....	7
2.3.1 退浆废水.....	7
2.3.2 煮炼废水.....	7
2.3.3 漂白废水.....	7
2.3.4 丝光废水.....	7
2.3.5 染色废水.....	7
2.3.6 印花废水.....	8
2.3.7 整理废水.....	8
2.3 印染废水含盐量调查 .....	8
2.4 印染废水高盐原因分析.....	9
<b>3 相关标准</b> .....	<b>9</b>
<b>4 清洁生产</b> .....	<b>10</b>
4.1 产业发展方向 .....	10
4.2 清洁生产标准 .....	11
4.2.1 清洁生产指标要求 .....	11
4.2.2 环保型染料标准.....	12
4.3 生产过程控制 .....	12
4.3.1 低耗盐型染料.....	12
4.3.2 低盐助剂.....	12
4.3.3 低盐染色工艺.....	12
4.4 废物与废水的再生利用 .....	14
4.4.1 废物的回收利用.....	14
4.4.2 再生水回用 .....	14
<b>5 废水处理工艺及经济性分析</b> .....	<b>14</b>
5.1 常规处理工艺 .....	14
5.1.1 常见处理工艺.....	14

5.1.2 推荐工艺.....	15
5.2 脱盐工艺.....	17
5.2.1 组合式膜处理技术.....	17
5.2.2 电化学技术除盐.....	17
5.2.3 蒸发与冷冻结晶技术.....	17
5.2.4 脱盐推荐工艺流程.....	18
5.2.5 印染废水脱盐成本与投资.....	18
<b>6 二次污染防治.....</b>	<b>19</b>
6.1 可能造成的二次污染.....	19
6.2 浓水与盐块的处置.....	19
6.2.1 浓水的处置.....	19
6.2.2 盐块的处置.....	19
<b>7 示范工程.....</b>	<b>19</b>
7.1 工程概况.....	19
7.2 工艺简介.....	19

# 1 印染工业概况

## 1.1 印染企业分布

纺织工业中大部分纤维需经过染整加工。染整加工是体现纺织面料色彩、功能性、手感的关键环节，对行业最终产品质量的影响有着举足轻重的作用。我国纺织染整企业主要分布在浙江、江苏、山东、广东和福建5省，其中，浙江以涤纶染整为主，江苏以棉印染为主，山东以棉印染和针织为主，广东以服装后整理和牛仔染色水洗为主。

自2010年4月，工业和信息化部从生产企业布局、工艺与装备要求、质量与管理、资源消耗、环境保护与资源综合利用、安全生产与社会责任、监督管理等七个方面对印染行业的准入提出了要求。截止到2016年底，我国符合工信部《印染行业准入条件（2010年修订版）》的五批印染企业共计411家，其中山东省有47家，第一批12家，第二批13家，第三批16家，第四批0家，第五批6家，其分布及主要产品如表1所示。

表1 山东省重点印染企业分布及主要产品一览表

序号	所属地市	企业名称	地址	类型
1	青岛	青岛凤凰印染有限公司	青岛市李沧区永平路4号	棉蜡染
		东丽即发（青岛）染织股份有限公司	青岛即墨市即发龙山工业园	混纺、交织、棉类
		青岛华诚染色有限公司	青岛即墨市即发工业园内	坯布、纱线染色
		青岛即发集团股份有限公司染整厂	青岛即墨市黄河二路	棉纺
		青岛凤凰东翔印染有限公司	青岛莱西市水集工业园龙口西路	棉纺印染
		青岛胶南鸿利针织有限公司	青岛市胶南灵山卫镇驻地	棉纺
		青岛即发龙山染织有限公司	青岛即墨市龙山工业园	棉纺、麻纺、丝绸
		青岛中绵针织有限公司	青岛即墨市鹤山路558号	针织品印染
		青岛贵华针织有限公司	青岛即墨市贵华路7号	针织面料印染
		青岛华绵水洗制衣有限公司	青岛即墨市即发工业园内	针织品、水洗加工
		青岛富润达纺织有限公司	青岛即墨市长阡工业园	高档织物漂染
		青岛华泉服装有限公司	青岛即墨市南泉镇	针织面料
青岛胶南三星针织有限公司	青岛胶南市朝阳路685号	扎染、印花		
2	淄博	淄博大染坊丝绸集团有限公司	淄博市周村区周隆路1666号	丝绸、棉印染
		淄博飞狮巾被有限公司	淄博市周村区米山路11号	棉印花
		淄博兰雁集团有限责任公司	淄博市周村区东门路161号	棉纺印染
		山东沃源新型面料股份有限公司	淄博市沂源县城鲁山路5号	化纤
		鲁丰织染有限公司	淄博市黄家铺开发区胶王路北	棉纺印染
		鲁泰纺织股份有限公司	淄博市高新技术开发区铭波路	棉纺印染
		淄博祥源纺织有限公司	淄博市周村区凤阳北路2号	棉纺印染
3	滨州	华纺股份有限公司	滨州市黄河二路819号	棉纺印染
		山东魏桥创业集团有限公司	邹平县经济开发区工业一路1号	棉布、牛仔布
		滨州三元家纺有限公司	滨州市滨北开发区凤凰二路101号	棉纺印染
		愉悦家纺有限公司	滨州市南城经济开发区龙腾2路	棉、麻、化纤染整
		滨州亚光家纺有限公司	滨城区滨北办事处梧桐六路	棉纺印染
4	潍坊	孚日集团股份有限公司	潍坊高密市孚日街1号	棉纺印染
		诸城市义昌纺织印染有限公司	诸城市经济开发区和平北街北段	针织、梭织印染
		高密市富源印染有限公司	高密市家纺路中段	棉纺印染
		高密市众和服装有限公司	高密市立新街东首	棉纺印染
		高密天福家纺有限公司	高密市城北经济新区夏庄工业园	棉、毛
5	威海	山东万得集团有限公司	威海市文登区昆崮北路58号	尼龙、涤纶

序号	所属地市	企业名称	地址	类型
		威海海马地毯有限公司	威海市青岛南路 329 号	棉蜡染
		威海市山花地毯集团有限公司	威海市和平路 113 号	棉、羊毛地毯
6	临沂	临沂长青纺织印染有限公司	临沂市双庄工业园	棉纱线
		临沂市锦元印染有限公司	临沂市罗庄区高都办事处工业园	化纤、棉布印染
		蒙阴恒润漂染有限公司	蒙阴县城南工业区南环路 21 号	纯棉、麻棉染色
7	泰安	山东康平纳集团有限公司	泰安市东部新区碧霞湖路	毛纺染整
		山东岱银纺织集团股份有限公司	泰安市泰山区东岳大街 12 号	棉纺印染
8	聊城	山东汇通纺织有限公司	聊城东阿县科技工业园 1 号	纯棉、麻棉印染
		临清三和纺织集团有限公司	聊城市临清市大桥街 1050 号	棉、羊毛印染
9	菏泽	郓城圣达如意印染有限公司	菏泽市郓城县圣达路 1 号	棉、纤维印染
		曹县长行印染有限公司	菏泽市曹县祝庄行政村	印染
10	济宁	山东如意数码科技印染有限公司	济宁市金乡县胡集镇驻地	棉印染
		济宁如意印染有限公司	济宁市市中区电厂北街 9 号	棉印染
11	德州	山东德信羊绒科技有限公司	德州禹城高新区德信大街 8 号	羊绒、羊毛印染
		鲁银集团禹城羊绒纺织有限公司	德州禹城市高新区南外环 1 号	羊绒
12	烟台	山东圣豪家纺有限公司	蓬莱市北沟镇西城临港工业区	腈纶、涤纶

综上，在山东省这些印染企业中，产品以棉纺和棉针织为主。

## 1.2 印染工艺

### 1.2.1 工艺概述

印染工艺主要包括前处理、染色/印花、后整理等工艺。前处理包括退浆、煮练、漂白等工序。染色主要是将染料溶解在水中，在一定的工艺条件下将染料转移到织物上，生成有色织物；印花是通过预制好花纹的网板，将不同颜色的染料分批、依次涂在织物上形成彩色图案。后整理是指织物经过水洗、轧光、拉幅、预缩等改善和提高织物品质所进行的加工工艺，如改善手感、硬挺整理、柔软整理、防缩防皱、改善白度、阻燃、防静电等，整理分机械整理和化学整理。此外，根据不同情况，染色/印花前还要进行烧毛、丝光、碱减量等工序。

棉的前处理主要包括退浆、煮练，主要污染物是棉布中杂质、棉胶、半纤维素、织布时的浆料、碱等。漂白也是棉麻印染前处理的一道重要工序，山东、广东、浙江等地目前普遍采用亚漂工艺。亚漂就是用亚氯酸钠在酸性条件下产生二氧化氯来进行漂白，高档产品特别是内衣类的漂白往往采用此工艺。

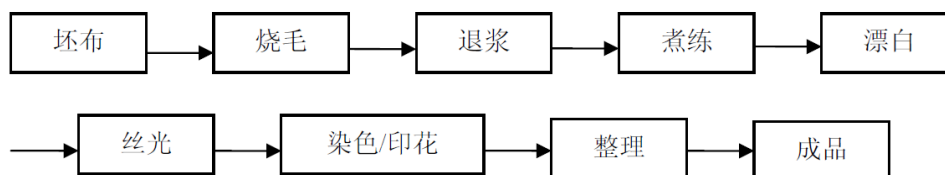
丝光是将棉织物在一定张力下通过浓烧碱或液氨处理获得丝质光泽的过程，主要污染物是碱或氨氮等。

涤纶纤维前处理主要是碱减量，将涤纶织物用约8%的氢氧化钠在900℃条件下处理约45分钟，使涤纶表面部分织物不均匀地剥落，并分解成对苯二甲酸和乙二醇，从而使涤纶薄织物具有丝绸的手感，厚织物具有毛的手感。主要污染物为碱、对苯二甲酸和乙二醇等。

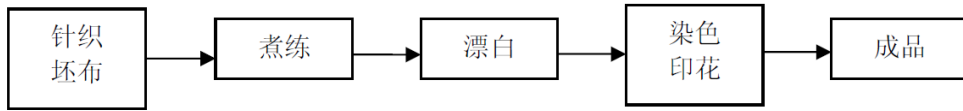
### 1.2.2 典型工艺流程

典型染整工艺过程如下：

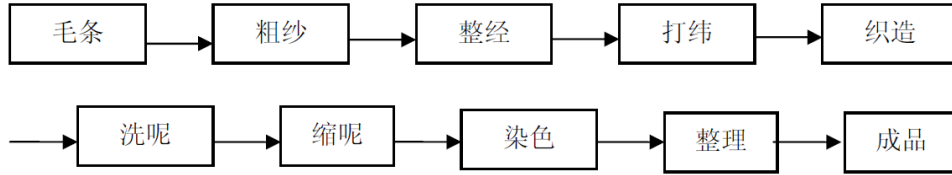
#### (1) 纯棉或棉混纺织物染色/印花工艺



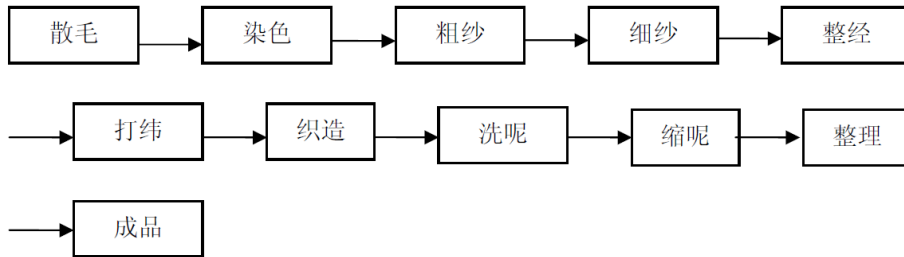
#### (2) 棉针织产品染色/印花工艺



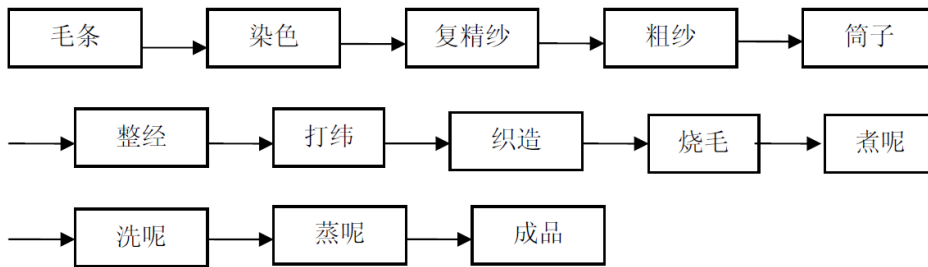
(3) 毛粗纺坯染生产工艺



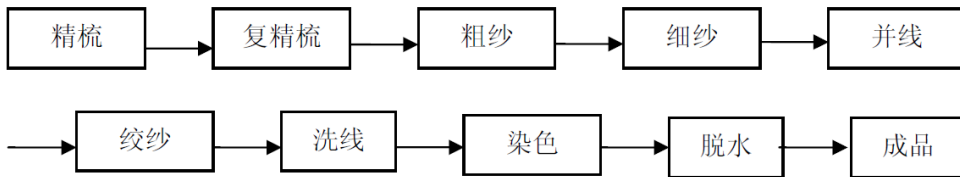
(4) 毛粗纺散毛染色生产工艺



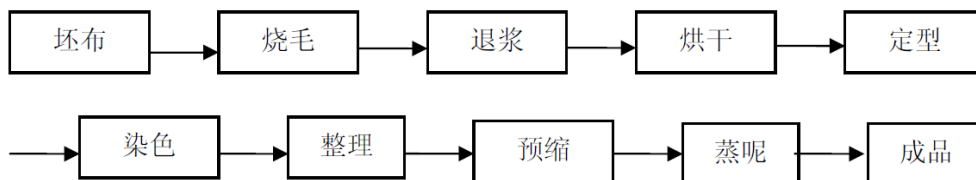
(5) 毛精纺条染色生产工艺



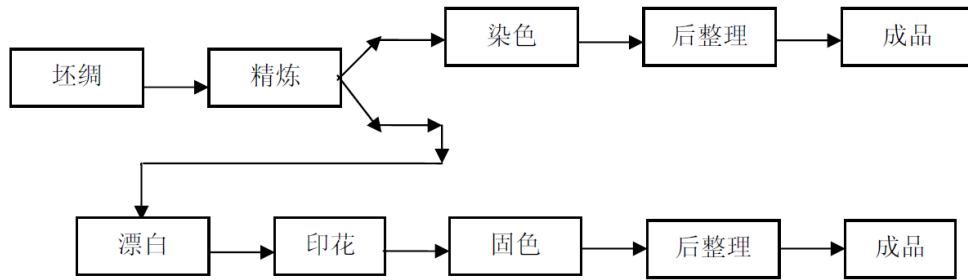
(6) 绒线染色生产工艺



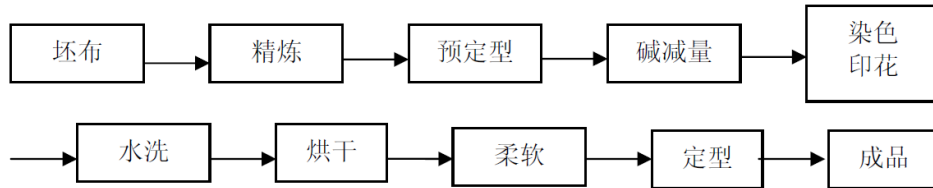
(7) 中长纤维织物工艺流程



(8) 真丝产品染色/印花工艺流程

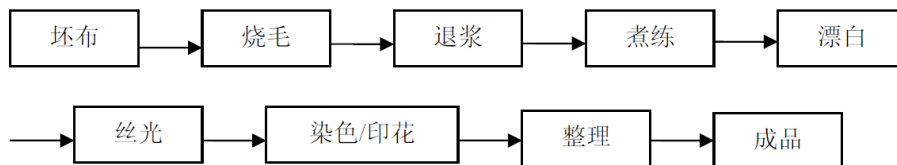


(9) 涤纶仿真织物工艺流程



(10) 麻纺产品染色工艺流程

(其工艺、染料及助剂都与棉纺印染产品基本相同)



### 1.2.3 不同工艺原材料耗用量

染整工艺主要原材料用量及 COD 产量如表 2 所示。

表 2 印染工艺单位产品原材料用量及污染物产量一览表

种类	用水量 m <sup>3</sup> /t	排水量 m <sup>3</sup> /t	活性染料 kg/t	分散染料 kg/t	酸性染料 kg/t	元明粉 g/L 染液	纯碱 g/L 染液	COD kg/t
棉麻化纤	32	28	30 (棉麻)	4 (化纤)		90	20	210
丝绸	100	85			15			103
针织纱线	170	140	3 (棉) 5	15 (涤棉)				27

## 2 印染废水特点

### 2.1 污染物来源及其污染物组分

#### 2.1.1 污染物来源

纺织染整的主要污染物来源于前处理工序的浆料、棉胶、纤维素、半纤维素和碱，以及染色、印花工序使用的染料、印染助剂、化学药剂、表面活性剂等，以及各类整理剂。其中，前处理工序废水量约占废水总量的 45% 左右，染色、印花工序废水量约占总量的 50%~55%，而后整理工序废水产生量很少。

由于不同企业的产品不同，印染工艺和所使用染料不同，废水的产生量、污染物浓度均有较大差别。

#### 2.1.2 印染废水污染程度

印染废水的水质随纤维种类和加工工艺的不同，污染物组分差异很大。根据 COD 的浓度，印染废水也可分为：（1）高浓度印染废水：机织布的退煮漂废水、牛仔线的浆染废水、印花废水、蜡染废水、碱减量废水和绣花废水等；（2）中等浓度印染废水：毛织物染色、针织染色、丝绸染整、缝纫线染色及拉链染色等废水；（3）低浓度印染废水：牛仔服饰洗漂废水。

### 2.1.3 主要特征污染物

#### （1）COD 与色度

印染废水中含有的大量染料及中间体、助剂、浆料、纤维素的共生物、色素等有机杂质和部分无机还原物，造成了印染废水具有高色度的同时，还具有高 COD 值。印染废水中 COD 平均浓度在 2000 mg/L 左右；涤纶纤维为主的产品生产中碱减量工艺废水的 COD 高达 20000~60000 mg/L。印染废水的 B/C（BOD/COD）小于 0.25，BOD 小于 500mg/L，属于难生物降解的废水。

印染废水的色度是特征污染指标。印染工艺中染料的平均上染率在 90%左右，所以印染废水中染料的残留率平均在 10%，这是造成废水色度高的主要原因。根据不同染料和工艺，一般处理前色度在 200~500 倍。

#### （2）pH 值

pH 值是印染废水又一特征指标，绝大部分印染废水呈碱性。棉印染前处理时，不管退浆、煮炼还是丝光都是用碱在 900℃左右高温下处理，总废水 pH 值在 10~11；涤纶碱减量工艺主要用氢氧化钠，总废水 pH 值也在 10~11。丝绸染整和毛染整采用酸性染料，总废水呈偏酸性，一般 pH 值为 5。

#### （3）氮

印染废水中的总氮和氨氮来源于染料和原料，例如偶氮染料等。目前我国已经颁布的《国家纺织产品基本安全技术规范》（GB18401）中规定了部分禁用染料，其中只有一小部分偶氮染料被禁用。一般印染废水总氮和氨氮并不很高，在 10 mg/L 以下；但是如果印花过程中采用大量尿素，会导致废水总氮很高；蜡染工艺需要使用部分偶氮染料，也会造成出水总氮偏高，废水总氮可高达 300mg/L 左右。

#### （4）磷

印染废水中磷的来源是含磷洗涤剂。采用含磷洗涤剂尤其是磷酸三钠的工艺废水中，磷的浓度就会很高，可达到几十毫克每升。

#### （5）硫化物

硫化物主要来源于硫化染料，这是一类价格便宜、质量较好的染料，但是发达国家因其有毒，已将其列为禁用染料，目前我国部分企业还在使用，这类废水的硫化物含量约为几十毫克每升。

#### （6）二氧化氯

一般漂白废水中，二氧化氯浓度从几十到二百毫克每升。由于二氧化氯是强氧化剂，废水具有很强的腐蚀性、毒性。

#### （7）全盐量

棉印染的退浆过程往往加入大量的 NaOH 和 NaCO<sub>3</sub>，这些药剂使用后大部分都留着废水中；亚漂工艺的主要残留物为亚氯酸钠；丝光工艺也会残留一部分碱，经中和后的盐会残留在水中；为提高染料的上染率，印染过程中会加入大量的元明粉（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）或食盐等，另外还有加入纯碱促染，这些药剂在使用后基本都留在废水中，造成印染废水含盐量较高。

#### （8）重金属

六价铬主要来源有两个，一是采用印花滚筒刻花时，会使废水中含有六价铬，但目前已基本不采用这一工艺；二是毛印染工艺中可能采用的重铬酸钾助剂所致。雕刻印花废水三价铬含量在 500mg/L 以上，必须就地处理。毛纺染整采用重铬酸钾，浓度一般在 1.0mg/L 左右。印染废水中金属锑的排放源主要有涤纶和涤纶化纤类布料的染色，印花工艺废水、碱减量工艺废水等以及硫酸铝污水处理剂等原料中含锑浓度较高。

#### （9）苯胺



苯胺类主要来源于染料，染料的颜色由发色基团形成，部分染料具有苯环、氨基等。

#### (10) SS

SS 来源于生产过程中的纤维屑、未溶解的原料等。

## 2.2 不同印染工艺排放废水的污染物浓度

### 2.2.1 棉纺废水

棉纺织印染产品按其织造方法不同可分为机织和针织，而其中机织品占大多数。

机织布印染加工的多个工序都要排出废水，废水特点为：COD 高（3000-3500mg/L），BOD<sub>5</sub> 高（800-1000mg/L）；pH 值高（13~14）、水温高（40~55℃）、色度高（800~1500 倍）。上浆以淀粉为主的退浆废水，可生化性较好；上浆以聚乙烯醇为主的退浆废水，可生化性较差。

煮炼废水水量大，污染物浓度高，废水呈强碱性、水温高、呈黑褐色。漂白废水水量大，但污染物浓度和色度较低。

丝光废水含碱量高，多数印染厂通过蒸发浓缩回收 NaOH，一般很少排出，但经过工艺多次重复使用最终排出的废水仍呈强碱性，COD、SS 均较高。

染色废水一般色度很高，呈强碱性，可生化性较差。目前前处理的 COD 平均浓度在 3000mg/L 左右；染色/印花的主要污染物是助剂和残留的染料，COD 平均浓度在 1000mg/L 左右；混合后，平均浓度在 2000 mg/L 左右。

棉针织布的染色废水与上述的棉机织印染废水相比，pH 值、有机污染物浓度和色度均较低。其水质一般为：COD 300~500mg/L，pH 值 8~10，色度 150~300 倍，水温有时高达 45℃。

棉印染的综合废水全盐量一般在 4000-10000mg/L

### 2.2.2 毛纺废水

毛纺织物包括纯毛织物和毛混纺织物。毛纺织也可分为机织和针织产品，机织产品又分为粗纺和精纺两类。粗纺产品染色时废水的 pH 值一般在 7 左右，污染物主要为漂洗废水和染色残液。精纺产品染色工序的用水量大，有大量漂洗废水产生，煮呢、洗呢废水中含有表面活性剂类助剂。毛绒线染色工序产生的废水主要为漂洗废水和染色残液，其污染物浓度介于粗纺与精纺印染废水之间。

毛纺织物染整主要使用酸性染料、阳离子染料和分散染料，废水污染物浓度不高，大多呈中性，可生化性较好。其印染废水水质一般为：COD 500~900mg/L，BOD<sub>5</sub> 250~400mg/L，pH 值 6~9，色度 100~300 倍。

### 2.2.3 丝绸废水

丝织品可分为天然丝织品、人造丝和合成纤维品三类。天然丝织物也称为真丝。

真丝的印染废水有机污染物浓度较低，可生化性好，水质一般为：COD 500~800mg/L，BOD<sub>5</sub> 200~400mg/L，pH 值 5~8，色度 100~300 倍。真丝综合废水的全盐量约为 3000mg/L。

人造丝的杂质少，其印染废水的污染物浓度不高，可生化性较好。废水水质一般为：COD 600~1000mg/L，BOD<sub>5</sub> 250~400mg/L，pH 值 8~10，色度 100~300 倍，全盐量略高于真丝废水。

### 2.2.4 合成纤维废水

合成纤维一般以涤纶纤维居多，涤纶仿真丝绸产品的碱减量生产工序产生的废水浓度极高，处理起来十分困难，其 pH 值在 13 以上，COD 可达 10000mg/L，主要污染物为涤纶水解后的对苯二甲酸等物质。

碱减量工艺分连续和间隙。间隙式碱减量废水 COD 高达 20000mg/L-90000mg/L，典型的具有碱减量工艺的染整企业，碱减量工艺废水量可能只占 5%，而 COD 负荷却占 60%，甚至更多。连续式碱减量机所排废水的 COD 浓度虽约为 8000mg/L，但废水量约占企业生产总用水量的 25%，故污染负荷总量对 COD 的贡献比例与间歇式基本相同。

碱减量废水主要含涤纶水解物对苯二甲酸（TA）、乙二醇等，其中对苯二甲酸含量高达 75%。

此类废水属高浓度难降解有机废水。

碱减量后的印染工艺与真丝印染工艺相似，其废水水质也与真丝的印染废水水质相近。

### 2.2.5 牛仔服饰废水

牛仔纱线浆染废水的特点是碱性强、有机污染物浓度高、色度高、硫化物高，废水水质、水量变化较大，被认为是难处理的废水种类之一。

浆染废水水质一般为：COD 2000~6000mg/L，BOD<sub>5</sub> 1000~2500mg/L，pH 值 9~14，色度 1000~2500 倍，SS 200~1000mg/L。

洗漂是牛仔服饰生产中一个关键的工序。废水中主要污染物为浮石渣、短纤，以及从牛仔服饰上洗下的染料、浆料和助剂等。废水的特点是含有大量悬浮物、有机污染物浓度和色度不高、废水水质和水量变化大。洗漂废水水质一般为：COD 300~500mg/L，BOD<sub>5</sub> 100~150mg/L，pH 值 7~9，色度 100~300 倍，SS 500~2000mg/L。

牛仔服饰综合废水全盐量约为 4500-6000mg/L。

### 2.2.6 麻纺废水

麻纺织物包括亚麻、苧麻、黄麻和剑麻纺织物等。麻纺织物染色废水水质与棉纺织品印染的废水水质近似，但污染物浓度比棉纺织品印染废水略低。

### 2.2.7 其它织物废水

除了上述几种主要纺织品以外，还有袜子、缝纫线、床单、毛巾、蜡染和绣花等，这些产品其生产工艺及其产生的废水特性各不相同。

## 2.3 棉印染各工序废水特点

根据调查，棉纺织印染产品的产量约占天然纤维织物总量的 85%，各个生产工序排出的废水水质和水量存在差异。

### 2.3.1 退浆废水

水量较小，但污染物浓度高，其中含有各种浆料、浆料分解物、纤维屑、淀粉碱和各种助剂。废水呈碱性，pH 值为 12 左右。上浆以淀粉为主的(如棉布)退浆废水，其 COD、BOD 值都很高，可生化性较好；上浆以聚乙烯醇(PVA)为主的(如涤棉经纱)退浆废水，COD 高而 BOD 低，废水可生化性较差。退浆废水全盐量可高达 10000-25000mg/L。

### 2.3.2 煮炼废水

水量大，污染物浓度高，其中含有纤维素、果酸、蜡质、油脂、碱、表面活性剂、含氮化合物等，废水呈强碱性，水温高，呈褐色。

### 2.3.3 漂白废水

水量大，但污染较轻，其中含有残余的漂白剂、少量醋酸、草酸、硫代硫酸钠等。

### 2.3.4 丝光废水

含碱量高，NaOH 含量在 3%~5%，多数印染厂通过蒸发浓缩回收 NaOH，所以丝光废水一般很少排出，经过工艺多次重复使用最终排出的废水仍呈强碱性，BOD、COD、SS 均较高。

### 2.3.5 染色废水

水量较大，水质随所用染料的不同而不同，其中含浆料、染料、助剂、表面活性剂等，一般呈强碱性，色度很高，COD 较 BOD 高得多，可生化性较差。棉质布料一般采用活性染料，涤棉针织布及涤棉纱线则主要采用分散染料。棉麻及混纺类材质一般采用元明粉作为助剂，因此排出的废水全盐量较高，一般在 15000-26000mg/L。

### 2.3.6 印花废水

水量较大，但一般远低于染色耗用的水量。除印花过程的废水外，还包括印花后的皂洗、水洗废水。污染物浓度较高，其中含有浆料、染料、助剂等，BOD、COD、全盐量均较高。

### 2.3.7 整理废水

水量较小，其中含有纤维屑、树脂、油剂、浆料等。

## 2.3 印染废水含盐量调查

对山东省部分印染企业的综合废水含盐量进行实地调查的结果如表 3 所示。受访的 19 家企业都有污水处理设施，生化部分基本达标，但大多未建设脱盐设施，排放废水含盐量较高，目前达标企业只有 1 家。

表 3 山东印染企业综合废水全盐量一览表

序号	名称	检测地点	全盐量 (mg/L)
1	青岛凤凰印染有限公司	污水站总进口	13600
		污水站总出口	9484
2	青岛维信纤维有限公司	污水站总进口	3811
		污水站总出口	4665
3	淄博钜创纺织有限公司	污水站总进口	4830
		污水站总出口	4782
4	淄博兰雁集团有限责任公司	污水站总进口	6241
		污水站总出口	8045
5	鲁泰纺织股份有限公司	污水站总进口	5065
		污水站总出口	5445
6	山东华欣针织品有限公司	污水站总进口	6120
		污水站总出口	7100
7	山东华派集团有限公司	污水站总进口	6220
		污水站总出口	5398
8	山东海龙股份有限公司东排污口	污水站总进口	11117
		污水站总出口	8149
9	山东海龙股份有限公司西排污口	污水站总进口	17119
		污水站总出口	15860
10	昌邑华晨纺织印染有限公司	污水站总进口	4376
		污水站总出口	3640
11	济宁如意印染有限公司	污水站总进口	4370
		污水站总出口	4270
12	济宁如意花布有限公司	污水站总进口	9270
		污水站总出口	7000
13	山东宏诚集团有限公司	污水站总进口	1990
		污水站总出口	5990
14	魏桥创业集团(邹平)	污水站总进口	2100
		污水站总出口	3950
15	华纺股份有限公司	污水站总进口	5330
		污水站总出口	5270
16	郓城圣达如意印染有限公司	污水站总进口	6030
		污水站总出口	5780
17	淄博联昱染整有限公司	污水站总进口	13727
		污水站总出口	4654
18	淄博大染坊丝绸集团有限公司	污水站总进口	2680

序号	名称	检测地点	全盐量 (mg/L)
		污水站总出口	4977
19	愉悦家纺有限公司	污水站总进口	3500
		污水站总出口	1600

## 2.4 印染废水高盐原因分析

印染废水含盐量较高的主要原因如下：

### (1) 高耗盐染料和印染助剂的使用

当前印染行业的清洁生产主要聚焦在废水量的削减和其它特征污染物浓度的控制，而对印染过程盐耗的控制缺乏关注。印染过程中产生的废水中的盐类主要来源于助剂。

印染废水的污染源主要是印染助剂，而不是染料。染料的上染率约在 90% 以上，在废水中的残留量仅占投加量的 10% 左右，但助剂在废水中的残留量几乎为 100%，而且目前并没有行之有效回收方法。

印染前处理中常用的助剂主要是：渗透剂、净洗剂、精练剂、氧漂稳定剂及螯合分散剂等。这些助剂大多由表面活性剂及有机化合物、无机盐类和溶剂等组成。

印染助剂可分为印花助剂和染色助剂。印花助剂包括粘合剂、增稠剂、交联剂、乳化剂、柔软剂、扩散剂和消泡剂等，染色助剂包括匀染剂、固色剂、分散剂、荧光增白剂和柔顺剂等。

在染色过程中，需要添加固色剂，使染料结成不溶于水的染料盐，或使染料分子增大而难溶于水，借以提高染色的牢固程度。固色剂有阳离子表面活性剂、无表面活性的季铵盐和树脂型固色剂、交联固色剂、无甲醛固色剂等。

染料分子结构不同，盐耗也不同。常用的双活性基团染料，在印染过程中必须使用大量的盐类助剂，以提高染料的水溶性。

### (2) 再生水回用

印染废水回用时，存在无机盐积累的问题。再生水中残留的盐分进入水系统的循环，逐步积累，浓度会越来越高。

### (3) 废水的物化或化学处理

企业为了使 COD 达标排放，在污水处理过程中常常采用混凝沉淀法，大量投加化学药剂，导致排放废水中盐分的升高。

## 3 相关标准

我国 GB4287-2012《纺织染整工业水污染物排放标准》中对 pH 值、COD、色度、SS、硫化物等指标作出了详细规定，并规定受到特别保护的地区硫化物不得检出，但对全盐量未作规定。部分国内外相关标准中仅对氯化物或硫化物作出了规定，见表 4。

表 4 国内外相关标准一览表

序号	标准名称	地区	污染物名称	限值 mg/L	备注
1	《污水排入城镇下水道水质标准》CJ343-2010	中国	氯化物	500-800	A 级-C 级标准
			硫酸盐	400-600	
			TDS	1600-2000	
2	《水污染综合排放标准》DB11/307-2013	北京	氯化物	400	
3	《污水综合排放标准》DB 31/199-2009	上海	氯化物	250	一级标准
				300	二级标准
4	《氯化物排放标准》GB13/831-2006	河北	氯化物	400	一般行业一级标准
				500	一般行业二级标准
5	《水污染物排放标准》GB51/190-1993	四川	氯化物	300~600	一级~五级
6	《环境污染物排放标准》GB52/864-2013	贵州	氯化物	250	一级标准

序号	标准名称	地区	污染物名称	限值 mg/L	备注
				450	二级标准
7	《污水综合排放标准》DB 21/1627-2008	辽宁	氯化物	400	
8	《盐业、碱业氯化物排放标准》DB41/276-2011	河南	氯化物	350	制盐企业 制碱企业
9	《水污染物排放限值》 DB44/ 26-2001	广东	硫化物	0.5	一级标准
				1.0	二级/三级标准
10	《印染行业废水治理工程技术规范》 DB44/T621-2009	广东			
11	《纺织染整工业水污染物排放标准》 DB32/670-2004	江苏	硫化物	1.0	
12	《纺织染整工业水污染物排放标准》 GB4287-2012	中国	硫化物	0.5	特别保护地区不得检出
13	《毛纺工业水污染物排放标准》 GB 28937-2012	中国			未做规定
14	《缫丝工业水污染物排放标准》 GB 28936-2012	中国			未做规定
15	《麻纺工业水污染物排放标准》 GB 28938-2012	中国			未做规定
16	Part410-Textile Mills Point Source Category	美国	硫化物	0.20	仅有直接排放限值， 无间接排放限值
17	Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry	欧盟			未做规定
18	Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Germany--Appendix 38	德国	硫化物 亚硫酸盐	1 1	规定了废水排放点的 排放要求和混合前的 排放要求
19	DB37/599、656、675、676 增加全盐量控制指标 限值修改单	山东	全盐量	1600/2000	无回用/有回用

山东省关于 DB37/599、656、675、676 增加全盐量控制指标限值修改单中规定，2016 年 1 月 1 日之后，企业全盐量指标限值执行 1000mg/L，有再生水回用的企业全盐量指标限值执行 1600mg/L。

## 4 清洁生产

### 4.1 产业发展方向

《印染行业“十一五”规划》中就已指出，以提高印染产品质量、推行节能降耗技术、强化环境保护为原则，以现代电子技术、自动化技术、生物技术等先进技术为手段，发展涂料印染、微悬浮体印染、转移印花、数码印花等无水或少水印染工艺技术，加快生态纺织品和功能性纺织品研发和生产；推行环保、节能、清洁生产的印染加工技术，实现印染行业污染防治从“末端治理”向“源头预防”转变；加大环境执法力度，淘汰高耗能、高污染和废水治理达不到要求的落后工艺装备和印染企业。

“十二五”期间，除继续推广已在企业中使用并效果良好的工艺、技术外，还要求重点研究开发、推广应用新技术、新工艺。前处理主要包括新型浆料的研究及产业化、棉织物常压等离子体处理退浆、

PVA降解酶的产业化生产、活化双氧水漂白体系等。染色和印花主要包括低化学品消耗印染技术、超声波印染技术等。印染数字化技术重点开发印染工艺参数在线智能测控系统、印染生产过程全流程的网络监控系统、染整过程的智能调度系统与优化、高效数字化印花集成技术、基于染浴在线监控的染色过程智能控制系统、印染数字化图像识别系统。污染治理与控制主要目标是实现部分染色浴的循环使用、研究低成本的印染废水深度处理及回用技术和污泥处理技术。

国务院《关于进一步加强淘汰落后产能工作的通知（国发〔2010〕7号）》要求，淘汰74型染整生产线、使用年限超过15年的前处理设备、浴比大于1：10的间歇式染色设备，淘汰落后型号的印花机、热熔染色机，淘汰高能耗、高水耗的落后生产工艺设备；淘汰R531型酸性老式粘胶纺丝机、年产2万吨以下粘胶生产线、湿法及DMF溶剂法氨纶生产工艺、DMF溶剂法腈纶生产工艺、涤纶长丝锭轴长900毫米以下的半自动卷绕设备、间歇法聚酯设备等落后化纤产能设备。

“十二五期间”，我国印染行业积极推广的技术有：高效短流程前处理、生物酶退浆、冷轧堆前处理、冷轧堆染色、气流染色、匀流染色、小浴比溢流染色、退染一浴、涂料连续轧染、数码印花、印花自动调浆、泡沫整理等少水或无水染整加工技术，以及三级计量、冷凝水与冷却水回收利用、丝光淡碱回收利用、印染高温排水余热回收利用、印染废水分质分流及深度处理回用等技术。

《印染行业“十三五”规划》鼓励绿色染整加工技术，研发低给液染色、针织物平幅连续加工、非水介质染色及微胶囊染色、数码印花低成本墨水及可拆卸喷头等关键技术，绿色助剂及功能性整理技术等。

## 4.2 清洁生产标准

《清洁生产标准 纺织业（棉印染）》HJ/T185-2006 将纺织行业（棉印染）生产过程清洁生产水平划分为三级技术指标：一级为国际清洁生产先进水平，二级为国内清洁生产先进水平，三级为国内清洁生产基本水平。

### 4.2.1 清洁生产指标要求

纺织行业（棉印染）清洁生产标准的指标要求见表 5。

表 5 棉印染企业清洁生产工艺与设备指标要求

指标	一级	二级	三级
生产工艺与装备要求			
1. 总体要求	企业所采用的生产工艺与装备不得在《淘汰落后生产能力、工艺和产品的目录》之列，应符合国家产业政策、技术政策和发展方向		
	采用最佳的清洁生产工艺和先进设备，设备全部实现自动化	采用最佳的清洁生产工艺和先进设备，主要设备实现自动化	采用清洁生产工艺和设备，主要生产工艺先进，部分设备实现自动化
2. 前处理工艺和设备	1.采用低碱或者无碱工艺，选用高效助剂 2.采用少用水工艺 3.使用先进的连续式前处理设备 4.有碱回收设备	1.采用低碱或无碱工艺，选用高效助剂 2.采用少用水工艺 3.使用先进的连续式前处理设备 4.使用间歇式的前处理设备，并有碱回收装置	1.采用通常的前处理工艺 2.采用少用水工艺 3.部分使用先进的连续式前处理设备 4.使用间歇式的前处理设备，并有碱回收装置
3. 染色工艺和设备	1.采用不用水或少用水（小浴比）的染色工艺，使用高吸进率染料及环保型染料和助剂 2.使用先进的连续式染色设备并具有逆流水洗装置 3.使用先进的间歇式染色设备并进行清水回用 4.使用高效水洗设备	1.采用不用水或少用水（小浴比）的染色工艺，使用高吸进率染料及环保型染料和助剂 2.使用先进的连续式染色设备并具有逆流漂洗装置 3.部分使用先进的间歇式染色设备并进行清水回用 4.使用高效水洗设备	1.采用不用水或少用水（小浴比）的染色工艺，部分使用高吸进率染料及环保型染料和助剂 2.部分使用连续式染色设备 3.部分使用间歇式染色设备并进行清水回用 4.部分使用高效水洗设备

## 4.2.2 环保型染料标准

环保型染料符合以下 10 项要求：

- 1) 不含德国政府和欧共体及 Eco-Text Standard 100 明文规定的在特定条件下会裂解释放出 22 种致癌芳香胺的偶氮染料，无论这些致癌芳香胺游离于染料中或由染料裂解所产生；
- 2) 不是过敏性染料；
- 3) 不是致癌性染料；
- 4) 不是急性毒性染料；
- 5) 可萃取重金属的含量在限制值以下；
- 6) 不含环境激素；
- 7) 不含会产生环境污染的化学物质；
- 8) 不含变性化合物和持久性有机污染物；
- 9) 甲醛含量在规定的限值以下；
- 10) 不含被限制的农药且总量在规定的限值以下。

## 4.3 生产过程控制

### 4.3.1 低耗盐型染料

染料不同，用盐量也存在差异。一般竭染染色的盐用量为 50~80 g/L，连续轧染的盐用量高达 200-250g/L<sup>[1]</sup>，造成染色残液中含盐量较高。

用新型活性染料低盐或无盐染色，可减少活性染料染色时使用的大量电解质<sup>[2][3]</sup>。低盐活性染料分别通过提高染料分子结构的平面性，或减少磺酸基数目，增加染料直接性，以及降低染料染色时对盐用量的敏感性等原理实现低盐染色。目前市场上可选用的低盐型活性染料很多，如 Huntsman 公司的 Novacron LS、住友公司的 Sumifix Supra E-XF 和 NF 系列、DyeStar 公司的 Levafix E-A 型和 Remazol EF 系列，以及化药公司的 Kayacion E-LE 系列等<sup>[2]</sup>，这类染料在较低盐用量的条件下即可获得较高的竭染率和固色率，盐用量可减少 1/3~1/2，大大减少了排放废水中的全盐量。

接有季铵基的活性染料分子中不含磺酸基，对表面显示阴性的纤维具有较高亲和力，能在少盐情况下上染棉；硫酸酯乙基砷基和乙烯砷合成染料可提高染料匀染性。

将棉纤维进行阳离子改性，染色时，阴离子染料就能因静电引力而上染到纤维上，而不需元明粉进行促染，达到无盐染色的目的。最典型的纤维变性剂是烷基胺与环氧氯丙烷的缩合物。

### 4.3.2 低盐助剂

助剂是印染废水中盐分的主要来源，因此采用低盐助剂可有效降低排放废水中的含盐量。

#### (1) 代盐剂

为克服纤维表面动电层的电位阻挡作用，提高染料的竭染率，采用活性染料染色时常常加入大量的元明粉促染。染深色时，元明粉用量高达 60g/L<sup>[4]</sup>。使用柠檬酸钠或甲酸钠代替元明粉，在较低的用量下就能得到较高的竭染率，其促染作用优于元明粉，还可以大大降低盐用量<sup>[5]</sup>。

在染液中添加阳离子型助剂，使其与染料形成松散结合，从而降低染料的电性或纤维界面电性，减小纤维与染料间的静电斥力，提高竭染率，可实现低盐染色<sup>[6]</sup>。ABE 代盐剂是一种高分子共聚物，含有阳离子基团，也可在印染过程中替代元明粉，降低盐用量<sup>[7]</sup>。另外，许磊等<sup>[8]</sup>也研发了以甲酸钠和聚丙烯酸钠按一定比例混合而成的代盐剂，其成分在环境中易降解，且固色率高，可代替硫酸钠应用于活性染料的染色。

其它低盐助剂还有：三乙醇胺、交联剂（吡啶和烟酸等）、甜菜碱、双季铵盐等。

#### (2) 复配促染剂

邵夏兰等<sup>[9]</sup>采用传统染色工艺将元明粉、氯化钾和氨基酸型两性表面活性剂等三种物质进行复配作为促染剂，得到促染剂用量最少的配方，用量相比传统元明粉降低了 43%，促染效果好，达到了低盐染色目的。

### 4.3.3 低盐染色工艺

#### (1) 纤维改性

纤维经化学改性后可以显著提高对阴离子染料的结合能力,如季铵化或胺化纤维具有阳离子基团,与活性染料反应性或染料的吸附能力大大提高,形成共价键结合后,染料不能解吸,竭染率和固色率增加,可以实现低盐或无盐染色<sup>[10]</sup>。

将棉纤维进行阳离子改性,染色时,阴离子染料就能因静电引力而上染到纤维上,而不需元明粉进行促染。经改性后棉织物染色的表面深度、上染率和固色率与常规多盐染色相似,而盐用量大幅下降<sup>[11]</sup>。典型的纤维变性剂有烷基胺、环氧氯丙烷的缩合物和阳离子明胶蛋白助剂<sup>[12]</sup>等。

### (2) 小浴比染色

采用小浴比染色,是降低盐用量的有效途径之一。浴比越小,染料直接性越高,盐用量可大幅度降低<sup>[13]</sup>。降低浴比不但有利于低盐染色,还可以提高固色率。

尹宇等研究发现,当采用小浴比染色时,对于染色特征值中等的染料,在保持其固色率不降低的条件下,盐用量均有所减少;以硫酸钠与柠檬酸三钠 2:1 复配时效果最佳,盐用量减少为常规用量的 1/4,且固色率保持在 70%左右<sup>[14]</sup>。

小浴比一般为 1:8-1:10。在竭染染色工艺中,浴比太小会影响匀染效果。随着喷射液流染色机的改进,匀染效果得以改善,喷射液流染色可使浴比降低到 1:3-1:5。

### (3) 低温染色

温度升高,达到相同上染量的盐用量迅速增多,低盐染色在低温条件下容易进行<sup>[15]</sup>。因此在染色过程中,通过降低温度提高平衡上染量或直接性,最终可达到低盐染色的目的。

#### 1) 冷轧堆染色

冷轧堆染色是织物在低温下侵轧染料和碱剂混合染液,利用轧辊挤压使染液吸附在织物表面,然后打卷堆置,在低温下堆置一定时间,以完成吸附、扩散和固着的染色 3 个过程,最后水洗除去浮色<sup>[16]</sup>。与连续轧染工艺相比,冷轧堆染色工艺在降低能耗、提高染料的固着率和降低盐用量方面都有所改善,同时织物的染色牢度、匀染性、布面效果均有提高<sup>[17]</sup>。

#### 2) 低温等离子体技术

在低温下通过表面处理,提高染料和整理剂对织物的固着率。处理采用干法加工,不用水和化学品,从而达到节能节水、减少废水排放量和盐用量的目的。

#### 3) 超声染色

可通过超声波对部分染料进行物理处理,减少织物加工时的染料用量,降低染色温度,提高上染速度和竭染率,从而减少废水产生量和盐用量。

### (4) 短流程染色

短流程染色通过缩短染色工艺流程,减少盐分促染的环节,最终达到降低盐用量的目的。

#### 1) 湿短蒸工艺

湿短蒸工艺与常规工艺相比,织物上的染料分子在不饱和蒸汽的作用下,更容易扩散、渗透,因此对于中性电解质的促染作用不再依赖,甚至不需添加电解质进行促染,从而降低盐用量<sup>[18]</sup>。常见的短湿蒸工艺有 Econtrol 湿短蒸工艺、Eco-Flash 工艺、Eco-Stream 工艺、采用雷马素对棉织物进行的湿短蒸染色、采用 ED 型染料进行的湿短蒸染色等。

几种工艺使用的助剂如表 6 所示。

表 6 E-control 法(湿短蒸工艺)与其它工艺使用助剂对比

印染工艺	助剂	备注
E-control 法(湿短蒸工艺)	碳酸氢钠、纯碱或烧碱	不加食盐、硅酸钠和尿素
轧烘轧蒸法	食盐、尿素、硅酸盐、纯碱、烧碱	
轧烘焙	食盐、尿素、硅酸盐、纯碱、烧碱	
轧堆法	中性盐、烧碱、硅酸盐、纯碱	

#### 2) 无盐轧蒸工艺

活性染料轧烘轧蒸工艺一般为五步工艺,即:轧、烘、轧、蒸、洗,无盐轧蒸工艺则简化为三步工艺,即:轧、蒸、洗,在普通的连续轧染机上,不用打底机,而是只用显色皂洗机完成活性染料连续染色的全过程<sup>[19]</sup>。

### (5) 生物酶处理技术

生物酶也称生物催化剂,无毒性,可代替部分助剂,在印染工业中有着良好的前景。目前应用于印染加工的生物酶主要有纤维素酶、淀粉酶和蛋白酶、果胶酶和过氧化氢酶、复合生物酶等。生



物酶工艺效率高、功能强、条件温和、环境友好，在棉针织物印染过程中可去除棉纤维上的杂质，具有水耗少、能耗少、产污量小、降低盐用量等显著特点<sup>[20]</sup>。

#### (6) 超临界二氧化碳染色

超临界二氧化碳染色采用二氧化碳代替以水为介质的印染加工。工艺中无需清洗，无需烘干，二氧化碳可循环再利用。可用于聚酯纤维、聚酰胺、三醋酸纤维以及天然纤维的染色。

### 4.4 废物与废水的再生利用

#### 4.4.1 废物的回收利用

退浆废水采用超滤处理后，浓缩液和净化液都可以回用于退浆工序。对于棉织物染色使用的还原性染料，可采用超滤法进行回收；对丝光工序产生的淡碱进行回收，可同时减少棉织物的污染；从洗毛废水中提取羊毛脂，既做到了资源回收又减少了污染；将涤纶仿真丝绸印染工艺碱减量工序的废碱液进行回用，也是废物回收利用的好途径。

#### 4.4.2 再生水回用

我国纺织工业用水在各行业中排名居第六位，其中印染用水占到 80%，化纤、纺织等用水占 20%。而印染厂再生水回用率仅 7%（主要还是冷却水等），整个纺织行业再生水回用率不足 10%。可根据工厂生产工艺，实现印染生产用水的循环利用，以减少污水处理水量。

根据 2011 年中国纺织工业协会与清华大学编制的《棉针织印染企业水污染物减排及废水回用集成技术 项目企业质量标准》回用水水质指标技术导则要求，再生水回用按下列规定执行：

前处理工序用水量约占总水量的 15%，对水质要求不高，本身就需添加一些表面活性剂、碱等，可以考虑使用再生水。

染色工序用水量约占总水量的 60%，对水质要求较高，可使用部分再生水。

后整理工序用水量约占总水量的 10%，对水质要求较高，不宜使用再生水。

工厂其他杂用水（冲厕、绿化和冲洗地面等）可以全部使用再生水。

## 5 废水处理工艺及经济性分析

### 5.1 常规处理工艺

尽管印染废水随印染工艺而变，废水类别和浓度相差很大，但是基本都以有机污染为主，可以根据各类废水的特点采用不同工艺组合的生化处理技术。由于新型纺织纤维的开发，聚乙烯醇（PVA）浆料、人造丝碱解物、新型助剂等难降解有机物大量进入印染废水，使废水的可生化性变差，传统的生物处理工艺受到严重的挑战。通常可采用水解酸化工艺进行预处理，提高废水可生化性。

棉印染废水，浓度高、碱性大，染色以活性染料为主。活性染料为水溶性染料，其色度很高，脱色往往不够彻底，因此组合工艺基本包括：调整 pH 值（同时也可加药作为物化处理工序）、水解酸化、好氧、二沉池和物化工艺或适当的深度处理等组合工艺，其技术参数根据污染物浓度和性质进行调整。

丝绸印染使用酸性染料，其废水 pH 值呈酸性，污染物浓度相对较低，COD 一般在 400mg/L，处理工艺需要先适当调高 pH 值，也可先用微电解方法，然后采用好氧方法处理。

对于不溶性染料，如硫化染料、靛蓝染料等，可先用物化方法去除大部分污染物，然后采用生化方法。

#### 5.1.1 常见处理工艺

经过调研，我国印染废水见处理工艺如表 7 所示：

表 7 印染废水常规处理工艺

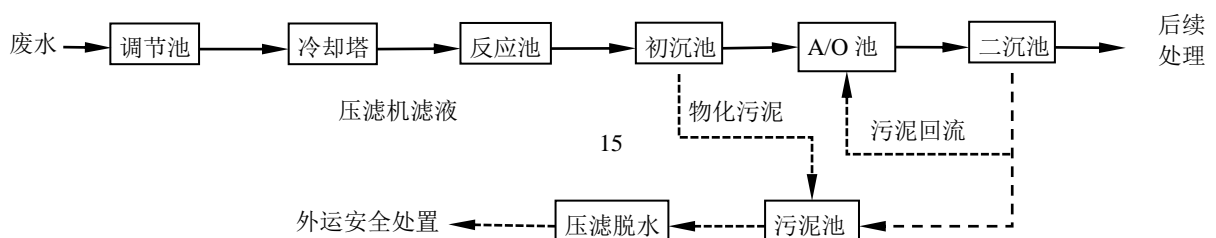
序号	工艺流程	处理效果	实施单位
1	生物厌氧-好氧处理 废水→中和池→调节池→UASB反应池→调节池→	BOD <sub>5</sub> ≤25 mg/L, COD≤73 mg/L; COD去除率≥95%,	张家港市 益联印染

序号	工艺流程	处理效果	实施单位
	水解池→絮凝池→沉淀池→生物接触氧化池→ 混凝气浮池→生物炭过滤器（或绕过）→排放	BOD去除率≥95% （生物炭过滤器未使用）	
2	<b>厌氧-好氧-生物滤池</b> 废水→格栅→调节池→初沉池→集水井→UASB→ 生物接触氧化池→斜板沉淀→生物滤池→排放	COD≤75 mg/L, COD去除率≥94%	河南鹤壁 朝歌纺织
3	<b>水解-接触氧化-气浮-生物活性炭</b> 废水→格栅→调节池→提升泵→水解酸化池→接触氧 化池→沉淀池→气浮池→一级生物炭→二级生物炭→ 排放或回用	BOD <sub>5</sub> =6~23 mg/L, COD=20~30 mg/L; COD去除率90~95%	江苏某集 团染整公 司、上海市 某帐篷厂
4	<b>二级生化-超滤-反渗透</b> 废水→格栅→调节池→曝气池→一级沉淀池→加酸、 硫酸亚铁→混凝池→二级沉淀池→浸没式超滤系统→ 中间水池→保安过滤器→RO回收水系统→回用	BOD <sub>5</sub> ≤10 mg/L, COD≤30 mg/L; COD去除率≥97%	江苏某印 染集团
5	<b>生物流化床组合工艺</b> 废水→格栅→集水调节池→曝气池→絮凝沉淀池→ 厌氧流化床→好氧流化床→沉淀分离池→排放	BOD <sub>5</sub> =15~20 mg/L, COD=78~85 mg/L; COD去除 率95~98%, BOD <sub>5</sub> 去除率 96~98%	江门嘉成、 恩平立一、 东莞自丽 等12家
6	<b>清浊分流处理-回用/排放</b> 轻污染水（75%）→水解氧化→好氧→ 复合反应器→陶瓷膜→回用 浓污染水（25%）→水解调节池→混凝沉淀池→ 酸化水解池→接触氧化池→生物滤池→脱色池→排放	轻污染水BOD <sub>5</sub> ≤20 mg/L, COD≤28mg/L; COD去除率 85%; 浓污染水BOD <sub>5</sub> ≤10 mg/L, COD≤88mg/L; COD去除率 93.7%;	新疆芳婷 针纺织
7	<b>铁碳过滤-SBR</b> 废水→格栅→均质池→调节池→铁碳过滤→ 中和沉淀池→SBR池→清水池→回用	BOD <sub>5</sub> =19~23 mg/L, COD=47~51mg/L; COD去除率97~98%	福建省某 布业
8	废水→格栅→调节池→沉淀池→厌氧池→水解酸化池 →AO池→二沉池→MBR池→NF膜处理→回用 废水→格栅→调节池→沉淀池→厌氧池→水解酸化池 →AO池→二沉池→气浮池→混沉池→外排	COD=20~30mg/L; COD去除率98~99%	山东愉悦 家纺
9	<b>生化-MBR</b> 废水→格栅→调节池→沉淀池→水解酸化池→好氧池 →MBR池→出水	COD=150~200 mg/L; COD去 除率93~95%	山东如意 印染
10	<b>多级AO生化</b> 废水→格栅→调节池→沉淀池→厌氧池→好氧池→ 厌氧池→好氧池→沉淀池→出水	COD=200~300 mg/L; COD去 除率90~95%	淄博联怡 染整有限 公司
11	<b>多级生化处理</b> 废水→格栅→调节池→沉淀池→厌氧池→中沉池 →AO池→二沉池→二级生化→终沉池→出水	COD=300~350 mg/L; COD去 除率88~90%	山东华纺 股份有限 公司

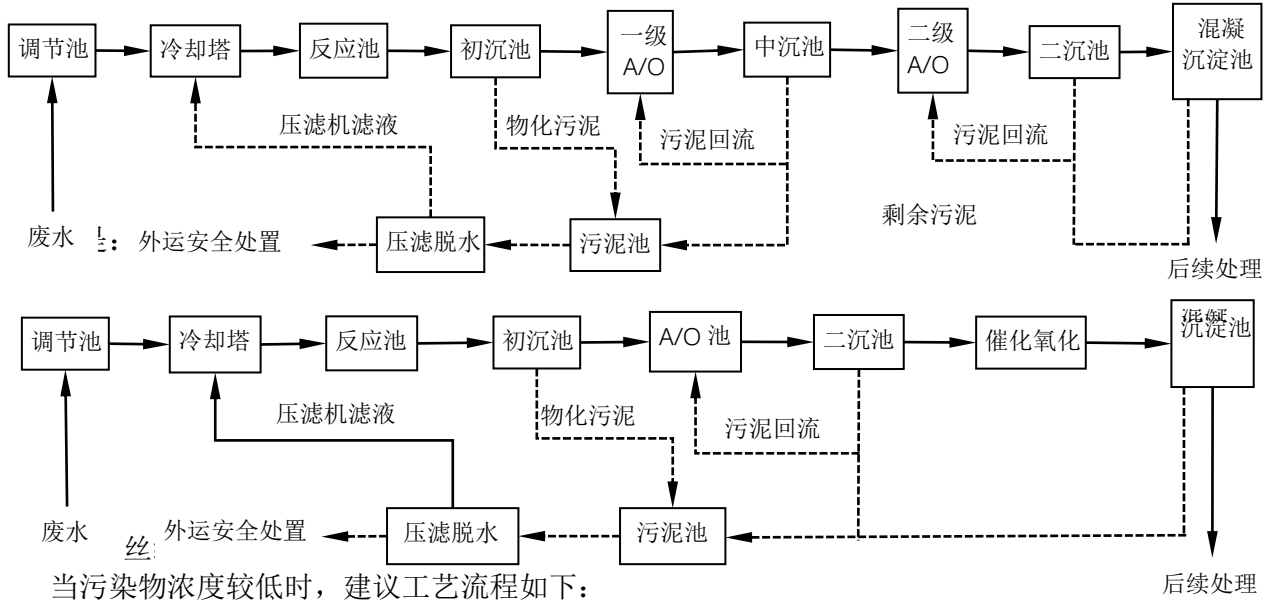
### 5.1.2 推荐工艺

#### (1) 棉麻化纤及混纺类废水

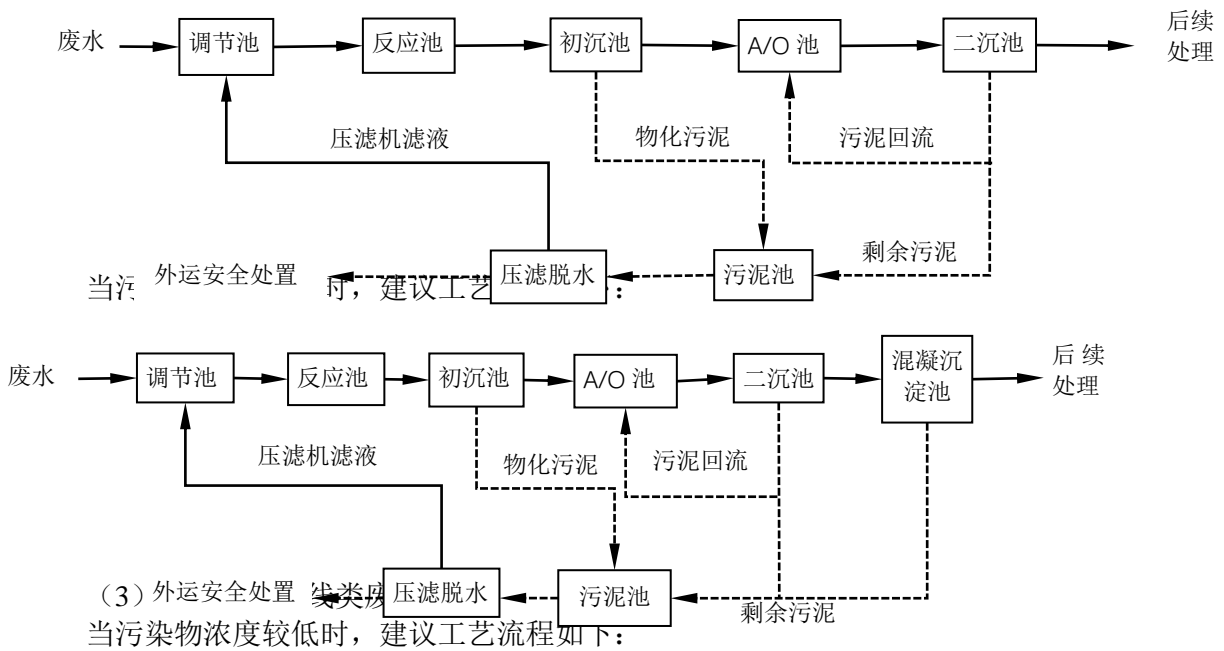
当污染物浓度较低时，建议工艺流程如下：



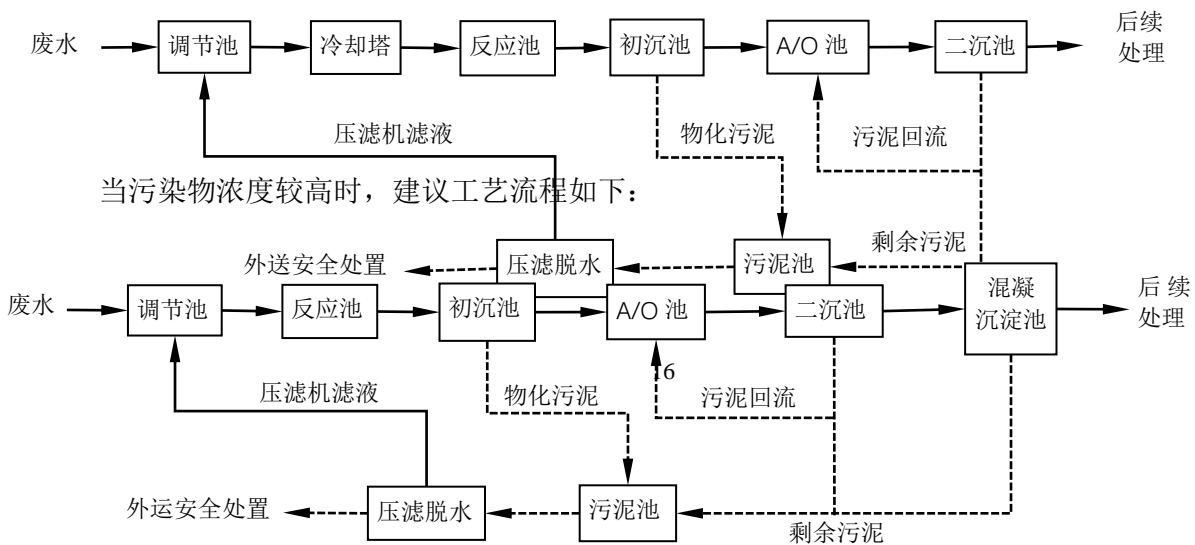
当污染物浓度较高时，建议工艺流程如下：



当污染物浓度较低时，建议工艺流程如下：



当污染物浓度较低时，建议工艺流程如下：



## 5.2 脱盐工艺

用于印染废水脱盐的技术主要有膜分离技术，如微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)等。膜处理对废水中的无机盐和COD都有很好的去除作用，和其它处理技术的结合优于单一的膜分离技术，现阶段处理工艺多是这几种技术的联用。此外，电渗析、电吸附等技术也有一些应用。

蒸发技术和冷冻结晶技术常用于浓盐水的盐水分离，实现盐的固化，对于处理膜分离后的浓水尤其具有实用价值。

### 5.2.1 组合式膜处理技术

通常将UF作为RO的预处理，将MF作为NF的预处理。陈健波等<sup>[21]</sup>分别采用UF-NF和UF-RO集成工艺对二级生物处理后的印染废水进行深度脱盐处理，NF膜较之于RO膜其在较低压力下即可获得较高通量，但产水水质稍差。Marcucci等<sup>[22]</sup>进行了类似的研究，得出NF在后续脱盐方面虽然持久力不如RO，但其运行条件也不如RO苛刻，因而运行成本较低。邹勇斌等<sup>[23]</sup>通过优化运行工况，得出在特定的运行工况下MF+RO双膜技术对印染废水的脱盐率达到了97%。

张国平等<sup>[24]</sup>在处理印度Tamil Nadu邦Tiruppur地区众多印染企业排放的高盐废水时，采用了MBR与RO的联用技术，使出水达到了废水回用的要求。

振动剪切强化膜过滤技术(VSEP)是一种动态过滤技术，其核心部件为振动装置和过滤膜，用于除盐的膜可采用RO膜或NF膜等。膜表面上的振动可以产生强烈的剪切力，避免了盐在膜上的堵塞，提高了产水量与过滤效率。甄晓华等利用双膜法(UF+RO)处理高盐废水，并辅以超频振动技术，取得了较好的经济和社会效益<sup>[25]</sup>。Wei Shi<sup>[26]</sup>等通过对超频振动的RO膜结垢的研究，发现超频振动能够显著提高膜的使用周期。

膜处理对进水水质有一定要求，需通过微滤、超滤或介质过滤等降低水的浊度，通过离子交换或药剂法降低水的硬度。

### 5.2.2 电化学技术除盐

电化学除盐的主要方法有电吸附和电渗析等，和其他技术结合使用可以达到更好的除盐效果。电吸附技术(EST)对进水水质要求较低，且具有产水量高、操作维护简便以及能耗低、稳定性好等特点，是一种经济、有效的除盐方法<sup>[27]</sup>。电渗析方法通过改进发展出许多新的方法，如双极膜电渗析法<sup>[28]</sup>、频繁倒极电渗析(EDR)<sup>[29]</sup>等，也可用于工业废水除盐，但是普及程度不高。电除盐是在电渗析的淡水室中填充离子交换树脂，同时利用电渗析和离子交换脱盐。逆流电除盐技术从根本上解决了电除盐装置浓水结垢问题，拓宽了电除盐装置的应用领域。

### 5.2.3 蒸发与冷冻结晶技术

多效蒸发技术(MED)是指高盐废水先经过一效蒸发器蒸发后，形成的二次蒸汽供二效蒸发器使用，以此类推。这个过程中不断有盐分或其它杂质在蒸发器中结晶析出，最后一效过后的饱和溶液泵入冷却结晶罐进行结晶，残液则被离心分离<sup>[30]</sup>。目前该技术被广泛用于工业废水的脱盐处理<sup>[31][32]</sup>，得到的盐通常为杂盐。

闪蒸是指一定温度的水在环境压力低于该温度所对应的饱和蒸汽压时发生的骤然蒸发现象。闪蒸后的水温度降低以使其饱和蒸汽压与环境压力平衡。多级闪蒸技术(MSF)也是利用了这个原理，使加热至一定温度的盐水依次在一系列压力逐渐降低的容器中闪蒸汽化，蒸汽冷凝后得到淡水，而盐分得以析出的过程。该方法是在多效蒸馏的基础上发展而来的，相比多效蒸馏法减少了水垢的形成。

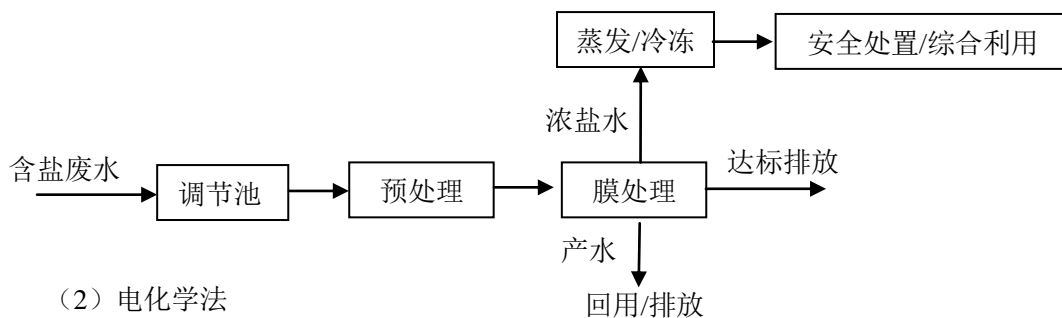
机械压缩蒸发技术（MVR）在盐水分离领域有较多的应用，它是利用蒸发系统自身产生的二次蒸汽及其能量，经蒸汽压缩机压缩做功，提升二次蒸汽的热焓，导进冷却塔，冷却塔的冷却水循环预热物料，如此循环向蒸发系统提供热能，从而减少对外界能源需求的一项节能技术。

通过冷冻结晶，能够得到可回用的纯盐。以含硫酸钠为主的盐水分离为例，通过连续冷冻结晶器将 20℃物料溶液不断冷却，使之达到过饱和度从而析出十水硫酸钠晶体；出料泵取出的晶浆经稠厚器进一步消除饱和度后，再进入离心机固液分离，固体进入下道工序，母液则回到膜过滤工序或蒸发工序进行再浓缩，将母液浓度提升至 15%左右，浓缩后的纯水进入生产工序回用，浓缩液进入结晶器继续参与结晶。

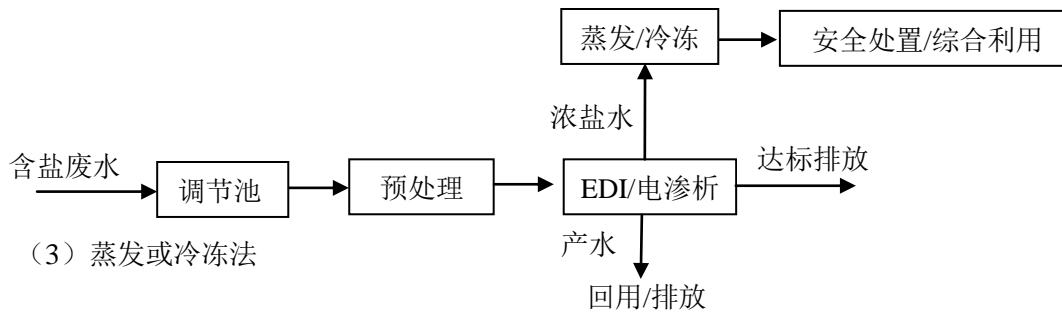
#### 5.2.4 脱盐推荐工艺流程

含盐废水处理工艺流程如下：

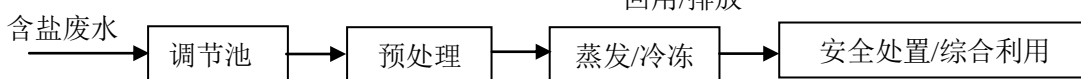
##### (1) 膜处理法



##### (2) 电化学法



##### (3) 蒸发或冷冻法



#### 5.2.5 印染废水脱盐成本与投资

我国目前进行再生水回用的印染企业，全盐量很高的浓水都未进行处理。再生水回用的总运行成本在 3.5~7.0 元/m<sup>3</sup> 之间，脱盐成本按产水量计算大约在 2.0~3.0 元/m<sup>3</sup>，脱盐单元的投资在 1500-2000 元/m<sup>3</sup>，如表 8 所示。

表 8 国内印染废水脱盐及再生水回用情况

项目名称	主要处理工艺	回用途径	进水规模 (m <sup>3</sup> /d)	回用规模 (m <sup>3</sup> /d)	运行成本 (元/m <sup>3</sup> )		投资费用 (万元)
					生化部分	回用部分 (按产水量计算)	生化部分/回用部分
嘉兴洪河环境中水回用	物化 好氧 MBR RO	车间染色	11500	8000	1.50	2.00	1800 / 1500
浙江中昕染整中水回用	物化 厌氧好氧 MBR RO	车间染色	7000	5000	1.80	2.20	900 / 750
嘉兴汇顺印染有限公司中水回用	物化 好氧 MBR RO	车间染色	2200	1500	2.60	2.20	300 / 300

嘉兴永泉印染有限公司中水回用	物化 厌氧 好氧 MBR RO	车间 染色	3000	2000	2.80	2.35	600 / 400
绍兴嘉华印染有限公司中水回用	物化 厌氧 好氧 MBR RO	车间 染色	3000	2000	3.50	2.30	500 / 400
浙江亚太印染有限公司中水回用	物化 厌氧 好氧 MBR RO	车间 染色	2000	1000	4.00	3.00	300 / 200

## 6 二次污染防治

### 6.1 可能造成的二次污染

污水处理过程中产生的臭气等，可参照相关规范进行处理或处置，避免产生二次污染。  
脱盐过程中产生的浓水会造成 COD、色度、盐等污染物的浓缩，因此浓水不能直接排放。  
固化后的盐块如果进入水体或土壤，也会造成二次污染，需要妥善处置。

### 6.2 废物处置

#### 6.2.1 浓水的处置

浓水通过进一步浓缩至较高浓度后，可采用蒸发、冷冻技术等进行最终固化，得到盐块；在沿海地区，浓水可在得到环保部门许可的前提下排入深海。

#### 6.2.2 固废的处置

对较纯的盐块，可进行二次利用；成分复杂的盐块与污泥需进行危险废物的鉴定，确定为危险废物的盐块按危废处理，确定为普通固废的污泥可按相关标准处置，确定为普通固废的盐块可进行密封填埋或得到环保部门许可后填入深海。填埋需做好防渗措施；填海需在海洋部分规定的安全区域进行。

## 7 示范工程

### 7.1 工程概况

愉悦家纺脱盐工艺在常规处理的基础上于 2016 年建成，设计水量为 15000m<sup>3</sup>/d，进水 TDS4000mg/L，工程总投资 8811.46 万元，脱盐运行费用 4.44 元/m<sup>3</sup>，固化运行费用 1.10 元/m<sup>3</sup>。  
固化后盐块如果作为一般固废处置，费用为 4000 元/m<sup>3</sup>；作为危废处置，费用为 9000 元/m<sup>3</sup>。

### 7.2 工艺简介

愉悦家纺脱盐工艺工艺流程如下图所示。

#### (1) MBR 膜工艺

传统的 MBR 工艺是一种将膜分离技术与生化处理技术有机结合的水处理技术，它利用膜分离设备将生化反应池中的活性污泥和大分子有机物截留住，省掉二沉池，使活性污泥浓度大大提高，提高了 COD 的去除效率。利用 MBR 工艺系统的膜产品的拦截能力，但不追求 COD 的去除，将 MBR 膜工艺作为浸没式超滤来进行使用，拦截悬浮物和大分子有机物，仅作为后续膜系统的预处理工艺。由于不需要生化，减缓了膜丝的污染，降低了运行费用。

#### (2) 纳滤工艺

一级纳滤的进水为 MBR 产水。一级纳滤浓水进入二级纳滤继续浓缩，一级纳滤产水进行回用。设计进水量为 15000m<sup>3</sup>/d，产水量为 10000 m<sup>3</sup>/d，回收率为 66.7%

二级纳滤的进水为一段纳滤的浓水，对一级纳滤的浓水进一步浓缩。二级纳滤浓水进入 DTRO 系统。二级纳滤产水的盐分太高，无法直接外排，进入三级纳滤系统。

三级纳滤的进水为二级纳滤的产水。三级纳滤浓水进入 DTRO 系统。三级纳滤产水达标外排。

设计进水量为  $4400\text{m}^3/\text{d}$ ，产水量为  $4004\text{m}^3/\text{d}$ ，回收率为 91%。

(3) 软化工艺

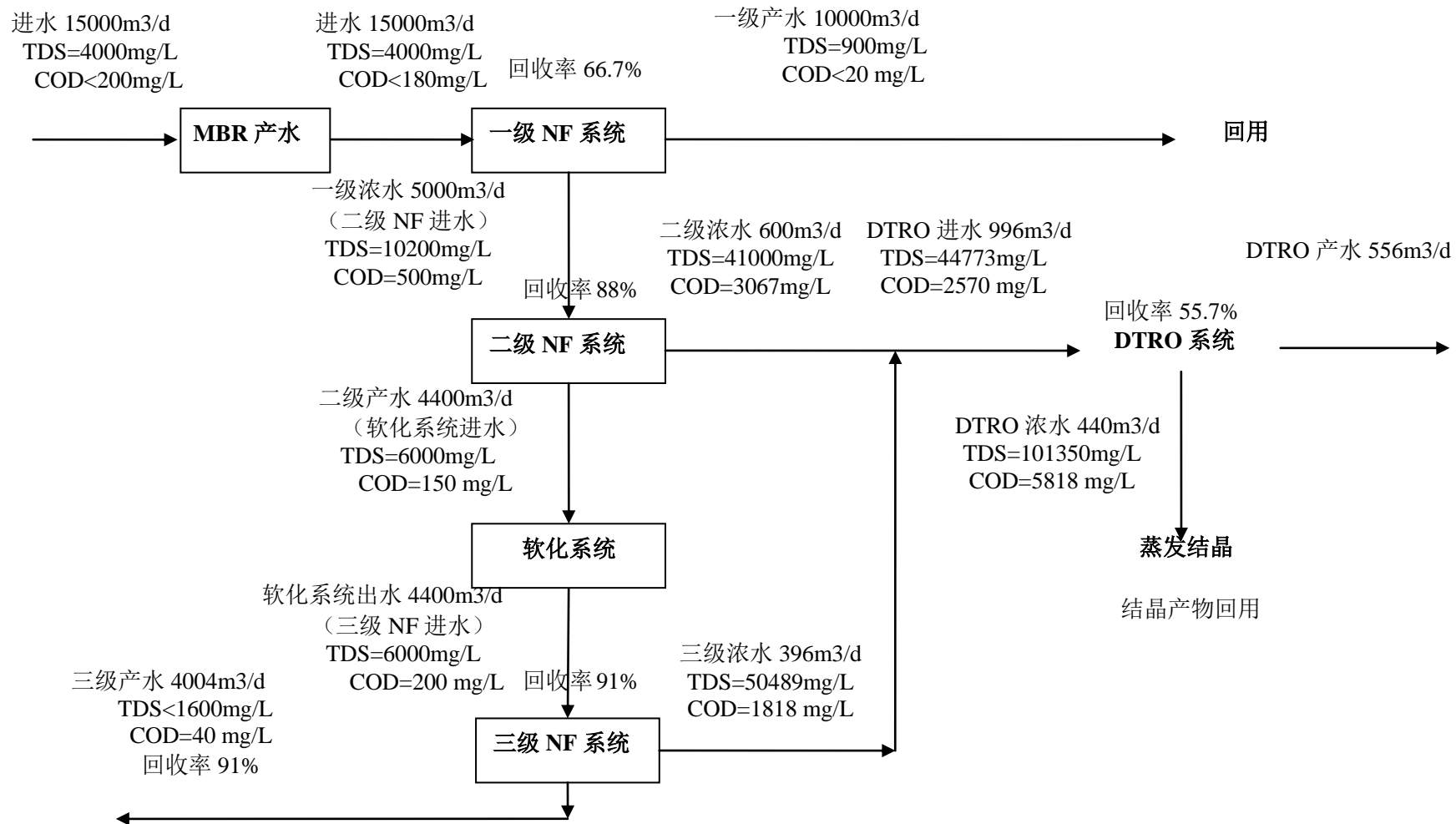
后续纳滤系统的回收率为 90%，即使水中有少量的钙镁离子，也会浓缩析出，而且不能通过简单的投加阻垢剂的方式来解决。所以，通过石灰软化+絮凝沉淀+浸没式微滤+离子交换的工艺，来去除水中的钙镁离子。设计处理水量为  $4250\text{m}^3/\text{d}$ 。

(4) DTRO 工艺

二级纳滤和三级纳滤浓水进入 DTRO 系统，进一步浓缩，提高进入后续蒸发结晶的浓水浓度。

(5) 蒸发结晶

经过 DTRO 系统浓缩后的浓水进入蒸发结晶系统，结晶后的固体回收，部分母液外排。



备注：上述级的概念不同于 RO 中级的概念，只是为了区分工艺段

愉悦家纺脱盐工艺流程



## 【参考文献】

- 1 陈荣圻. 开发节能减排型印染助剂[J]. 印染助剂. 2009, 26 (8): 1-8
- 2 赵雪, 赵德峰, 简卫. 低盐染色活性染料的研究. 2012, 34 (3): 1-5
- 3 Nallathambi Arivithamani, Salt-free reactive dyeing of cotton hosiery fabrics by exhaust application of cationic agent[J]. , Carbohydrate Polymers,2016,152:1-11
- 4 黄茂福. 节能降耗的染整新助剂[J]. 印染. 2006, 20: 46-50
- 5 张莉莉, 代盐法活性染料低盐染色工艺研究[J]. , 印染技术, 2014,11: 35-38
- 6 TENG Xiaoxu, MA Wei and ZHANG Shufen. Application of tertiary amine cationic polyacrylamide with high cationic degree in salt-free dyeing of reactive dyes[J]. Chin. J. Chem. Eng., 2010, 18 (6) :1023-1028
- 7 房莉, 陈英. 代盐剂 ABE 在棉织物活性低盐染色中的应用[J]. 印染. 2009, 23: 17-20
- 8 许磊, 陈林. 活性染料低盐染色的研究与探讨[J]. 现代丝绸科学与技术, 2012, 27 (5): 180-184
- 9 邵夏兰, 朱泉, 刘深, 氨基酸型表面活性剂在活性染料染棉中的应用[J]. , 研究开发, 2012, 1: 29-31
- 10 Long Fang, Xiaodong Zhang , Deshuai Sun. Chemical modification of cotton fabrics for improving utilization of reactive dyes. Carbohydrate Polymers. 2013, 91 (1): 363-369
- 11 于小江, 朱亚伟. 棉纤维改性与无盐或低盐活性染色工艺探讨[J]. . 印染技术, 2011, 4: 39-42
- 12 尧神梦, 王雪燕, 棉针织物 C G PA 改性及活性染料染色效果的研究[J]. , 针织工业, 2015,10: 54-58
- 13 宋心远. 活性染料低盐或无盐染色[J]. 印染助剂. 2006, 23 (12): 1-3
- 14 尹宇, 王春梅. 活性染料低盐染色工艺探讨[J]. 西安工程大学学报. 2008, 22 (5): 546-550
- 15 范云丽. 活性染料无盐和低盐染色研究进展[J]. 成都纺织高等专科学校学报. 2016, 33 (2): 143-146
- 16 陈荣圻. 印染行业需要的节能减排型活性染料[J]. 染料与染色. 2008, 45 (3): 1-5
- 17 王永武. 活性染料冷轧堆染色工艺[J]. 印染. 2006, 7: 18-20
- 18 陈荣圻. 低碳经济下再论活性染料短流程湿蒸轧染染色工艺[J]. 染料与染色. 2011, 48 (2): 13-19.
- 19 罗明勇, 贺江平等. 活性染料轧蒸连续染色 [J]. 印染, 2008, 34 (12): 21-24
- 20 中国纺织工业协会. 棉针织印染企业不同生产回用水目标的水质指标 (水质指标技术导则) [S], 2011.4
- 21 陈健波, 陈浩. 膜法技术在印染废水深度处理中的应用和研究 [J]. 装备环境工程 2011, 8 (1): 97-100
- 22 Marcucci M, et al. Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies [J]. Desalination, 2001, 138: 75 -82
- 23 邹勇斌, 颜幼平. MF-RO 深度处理印染废水的效果和回用 [J]. 印染. 2013 , 2:32-34.
- 24 张国平, 徐宏凯, 李士安. 高含盐印染废水的处理回用 [J], 净水技术 2006.(25)2: 59-61
- 25 甄晓华. 工业浓盐水高回收率脱盐工艺研究[D] 兰州交通大学 2013.6
- 26 Wei Shi, Mark M. Benjamin. Fouling of RO membranes in a vibratory shear enhanced filtration process(VSEP) system[J]. Journal of Membrane Science. 2009, 331 (1-2): 11-20
- 27 韩寒, 陈新春. 电吸附除盐技术的发展及应用 [J]. 工业水处理. 2010.(30) 2. 20-23
- 28 卫艳新. 双极膜电渗析法处理典型化工废水研究 [D]. 中国科学技术大学 2012.04.
- 29 Victor F. Medina. Development of a Treatment Process for Electrodialysis reversal concentrate with intermediate softening and secondary reverse osmosis to approach 98-percent Water Recovery [J]. Journal of Environmental Engineering. 2015.141(7): 1-5
- 30 吴韩, 梅小慧. 蒸发技术在高盐度废水的应用. 2013, 40 (23): 123-125
- 31 Morteza Sagharichiha, Ali Jafarian. Simulation of a forward feed multiple effect desalination plant with vertical tube evaporators[J]. Chemical Engineering and Processing. 2014, 75 (1) :110-118
- 32 Prashant Sharan, Santanu Bandyopadhyay. Energy optimization in parallel/cross feed multiple-effect evaporator based desalination system[J]. Energy. 2016, 111 (9) :756-767