

Research Progress of Advanced Oxidation Technology for Treatment of Dye Wastewater

Weiwei Zhang, Rui Yao, Lu Chen, Liangwen Zhu, Haixia Wu

College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing Jiangsu
Email: 1090533981@qq.com

Received: Aug. 16th, 2018; accepted: Sep. 5th, 2018; published: Sep. 12th, 2018

Abstract

It is demonstrated that dyestuff has stable chemical properties and complicated structure and the wastewater from dye production is a kind of infectant industrial sewage which is more difficult to treat. Advanced Oxidation Technology is one of effective methods for treating dye wastewater. It has good development and application prospects. This article reviews the research progress of four advanced oxidation technologies such as wet oxidation, Fenton oxidation, ozone oxidation and electrochemical oxidation in recent years, and puts forward the current problems faced by the technology and the future development direction, with a view to providing reference for follow-up research and application.

Keywords

Advanced Oxidation Processes, Dyeing Wastewater, Ozone Oxidation, Fenton Oxidation

高级氧化技术处理染料废水的研究进展

张薇薇, 姚 锐, 陈 璐, 朱亮文, 武海霞

南京工业大学城市建设学院, 江苏 南京
Email: 1090533981@qq.com

收稿日期: 2018年8月16日; 录用日期: 2018年9月5日; 发布日期: 2018年9月12日

摘 要

染料化学性质稳定、结构复杂, 含染料废水属较难处理的工业废水, 是目前污水处理研究领域研究的热

点。高级氧化技术是处理含染料废水的有效方法之一，具有良好的发展与应用前景。本文综述了国内外近年来芬顿氧化、臭氧氧化、湿式氧化及电化学氧化等四种高级氧化技术的研究进展，并提出该技术目前面临的问题和今后的发展方向，以为后续研究与应用提供参考。

关键词

高级氧化技术，染料废水，臭氧氧化，Fenton法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

纺织印染行业的生产技术日益复杂，行业规模日趋庞大，产生的各种废水成为行业发展的瓶颈。印染行业年废水量占全国总废水量的 10%，为 6 亿~7 亿 t [1]。印染废水量大、水质复杂，每加工一吨纺织品耗水 100~200 t，其中 80%~90%成为废水排出。印染废水的组成异常复杂，废水中含有大量的碱类，pH 值高；有大量残余染料和助剂，色度大；有机物含量高，耗氧量大，悬浮物多，且含有微量的有毒物质 [2]。而印染废水中的偶氮染料会使生物致畸、致癌、致突变，通过生物链极有可能最后被人体所吸收，对人体健康造成威胁 [3]。此外，含染料的废水具有 COD 浓度高、有机物含量高、色度高、难降解和酸碱度变化大等特点，属较难处理的工业废水。这些废水若不经处理或处理不达标就排放至环境水体后，会造成受污染水域色度增加，影响水生动植物的正常生命活动，破坏水体生态平衡，对人类和其他生物的健康构成极大的威胁。我国染料工业和印染企业发达，由染料泄露造成的环境污染问题更为严重。如何高效环保地消除染料对生态环境和人类健康造成的威胁已成为一个亟待解决的问题。其处理技术得到了国内外水处理工作者的充分重视和广泛研究。

染料废水目前研究和应用的方法包括物理法、化学法和生物法等。随着印染废水中新型难降解助剂的大量增加，传统的物理法与生物法处理已无法满足要求。现主要应用化学法处理染料废水。化学法主要通过氧化或分子间的相互作用，使其降解或形成大分子颗粒物，再通过沉淀或气浮等方式将其去除。化学法处理印染废水的针对性强，见效快，所以应用范围较广 [4]。高级氧化技术作为一种上个世纪八十年代兴起的高科技工业污水处理技术，目前在国内外已经引起广泛的关注。如 Wu [5] 等采用高级氧化 - 生物法协同处理印染废水，在 pH = 7.18~7.52、其余条件均最佳情况下，印染废水中的 COD 从 142 mg/L 降到 70 mg/L。此外，BOD/COD 值由 0.01 提高到 0.17，说明催化氧化后，生物降解能力也得到了增强。与传统的污水处理方式相比，高级氧化技术的处理工业废水的效率更高，去除有毒有害物质更彻底，且对环境不会产生二次污染，污水处理过程比较环保、安全、高效。对于工业废水处理和生态环境的保护都具有深远意义，需要我们更进一步的研究 [6]。本文主要介绍了芬顿氧化、臭氧氧化、湿式氧化及电化学氧化等四种高级氧化技术在国内外的研究现状和发展方向，以期对今后的研究提供参考。

2. 臭氧氧化法

臭氧氧化技术形成较早，具有氧化能力强、反应速度快、不产生污泥、无二次污染等优点。臭氧作为一种强氧化剂，主要用于处理饮用水和污水中难降解的有机物质，将其氧化为易降解有机物。但是单独的臭氧氧化利用率低，所以臭氧在印染废水处理中的应用一般是辅助以化学和物理方法使其形成高级

氧化体系, 或者采用臭氧氧化技术与生物处理的组合工艺。目前, 改进的臭氧技术及臭氧与其它处理方法的联合使用, 在水处理中有着十分广阔的应用前景。

代莎莎[7]等采用 MnOx-GAC 催化臭氧氧化印染废水, 研究得出: 与单独 O₃ 氧化相比, 加入少量的 MnOx-GAC 催化剂可以显著提高 O₃ 氧化速率, 且 MnOx-GAC 催化臭氧氧化在弱酸性及中性 pH 值范围内去除效果明显, 在碱性范围内去除率略有下降。CHEN 等[8]使用硝酸铁浸渍改性活性炭(FAC)催化臭氧氧化稠油废水, 对 pH 值的影响进行了研究, pH 值在 3~9 范围内时, 相对较高的 COD 去除率在 pH 值为 7 时取得, 为 40.2%。pH 值较低显酸性时, 除了臭氧的直接氧化占主导, 还会加重氧化铁的脱附和降低有机污染物在催化剂活性位点上的吸附, 不利于 FAC 的催化氧化; pH 值适当增加 可以显著促进臭氧分解, 有利于对有机污染物的去除。张静[9]等研究表明相对单独臭氧氧化和纯 TiO₂ 催化臭氧氧化硝基苯, CoOx-TiO₂ 催化臭氧氧化对 TOC 的去除率明显提高。Zhan [10]等考察了 PdO/CeO₂ 催化剂在臭氧氧化体系中的作用, 发现单独臭氧与草酸几乎不反应。Ikhlaqa [11]等采用不同硅铝比的沸石催化臭氧氧化水中不同的有机物, 发现体系中并没有·OH 生成。

张先炳[12]将改进的微电解填料与 O₃ 相结合, 构成新型的臭氧/微电解工艺, 以期充分发挥微电解(internal electrolysis, IE)与臭氧的优势及协同作用, 实现印染废水的达标排放, 同时解决微电解填料存在的钝化、板结和成本高等问题。研究结果显示, 臭氧/微电解工艺(ozonated internal-electrolysis, OIE)相比以空间、时间先后顺序耦合的工艺形式(O₃ + IE 和 IE + O₃)具有更高的处理效能, 当色度和有机物去除效果相当时反应时间缩短一半。该体系能够产生更多的自由基, 具有更强的氧化能力且耦合体系中多种作用的相互促进则大幅提高了对有机物的去除率。黎兆中[13]采用臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺对印染废水进行深度处理。使用负载催化剂的陶粒和普通陶粒进行臭氧氧化实验。当臭氧的投加量 90 mg/L 时, 去除率达到 51%。废水水样中含较多难生物降解的有机物, 经过臭氧催化氧化预处理之后, 废水的可生化性得到改善。研究得出催化陶粒相对于普通陶粒表现出了更加良好的催化效果。采用臭氧催化氧化-曝气生物滤池工艺深度处理印染废水, COD 的去除率达到 66%, 处理效果良好。

上述研究表明单独臭氧技术利用效率较低, 原因是臭氧的氧化性具有一定的选择性, 其氧化产物通常只能为小分子羧酸、酮和醛类物质, 不能彻底去除水中的 COD, 且均相催化剂在反应过程中容易损失还易在水中残留, 而采用非均相催化剂效果更佳。单一的高级氧化技术也不能满足复杂印染废水的处理, 高级氧化技术可以增强废水可生化性能, 与生物处理有机结合, 不仅可以提高处理效率, 还能降低运行成本。因此, 臭氧氧化技术处理废水的发展方向在于与其他工艺技术的组合联用, 现阶段的研究已表明非均相催化臭氧氧化技术处理印染废水具有高效率、低消耗、节能环保等优点, 但是产业化应用还需要进一步验证。

3. Fenton 氧化

芬顿(Fenton)试剂于 1894 年由 Fenton H. J.发现, 以 H₂O₂ 为氧化剂, 在酸性条件下, 通过 Fe²⁺的催化作用, 反应产生·OH。·OH 具有非常高的氧化还原电位, 其氧化能力仅次于氟。通过·OH 的强氧化作用可以 H₂O₂ 实现对水中污染物的良好去除, 从而降低废水的 COD 值。Fenton 试剂法是一种高级氧化技术, 现多被用于处理难降解且有机物含量高的工业废水, 并取得了很好的成效。在废水处理中通常有两种方式, 一是单独使用 Fenton 处理废水; 二是与其他工艺组合应用处理印染废水。

刘薇等[14]实验研究结果表明, 对于电芬顿技术, 初始 pH 值为 3、曝气量为 0.3 L/min、电解电压为 8 V、电流密度为 40 mA/cm²、FeSO₄ 浓度为 15 mmol/L、电解 45 min 时能够达到较好的处理效果。电芬顿工艺与传统生化处理工艺的深化处理段相比较, 前者 COD 的去除率可以达到 70%左右, 相对较高。单宁等[15]利用芬顿法对某印染厂印染废水的生化出水进行深度处理, 采用正交试验法和单因素分析法, 得

出在反应时间为 30 min、pH 值为 4.0、 FeSO_4 投加量为 900 mg/L、 H_2O_2 投加量为 1.5 ml/L 的条件下，COD 去除率可达约 70%。在最佳的操作条件下，出水 COD 可降到 50 mg/L 以下，可适应印染废水提标改造的要求。王代芝[16]对染料废水进行 Fenton 试剂氧化处理，通过实验可看出，随着反应时间延长，色度去除率逐渐增大，较佳反应时间为 50 min；脱色率随着过氧化氢用量增大而升高，100 mL 原水中，过氧化氢较佳用量为 0.3 mL； $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 较佳用量为 0.02 g。废水的 pH 值为 4.78，进行脱色处理时不必调节其酸碱度。当染料废水的温度为 25℃ 时，色度去除效果较好。在实际处理该废水时，需将生产废水降温后再处理。以上研究均表明，单独使用 Fenton 试剂处理印染废水时 COD 去除率以及色度去除率能大大提高，使用 Fenton 试剂促进了印染废水的深度处理。

传统芬顿技术在高级氧化技术领域有着巨大的优势，操作简单，所需药剂价格低廉，制取容易，所用药剂对环境无污染，但产生的物化污泥较多。因此，国内外学者尝试了与其他工艺技术组合的研究。其中电芬顿法是研究较多的组合工艺之一，是利用电化学方法和芬顿法结合后产生的新型方法，它降低了药剂投加量，节省了药剂费用，可以更加有效地降解有机污染物，并且能提高反应速率，因其投加硫酸亚铁量少，减少了由 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 污泥形成的污染。

邬杰等[17]采用非均相电 Fenton 氧化法对印染废水进行处理，分别以装有活性炭、活性炭负载 Fe/Ni、活性炭负载 Fe 等 3 种材料的阳极篮(阳极)为工作电极，结果表明，采用活性炭负载 Fe/Ni 作工作电极时效果最佳。在 Fe/Ni 比为 4:1，焙烧时间为 4 h，焙烧温度为 300℃ 下制备的催化剂，催化效果最好。活性炭负载 Fe/Ni 催化剂作为工作电极，在电流为 300 mA 下，电 Fenton 法催化氧化降解印染废水，反应 120 min 后 COD 去除率可达到 91.2%。

Fenton 法处理印染废水具有高效低耗、效率高的优势，但同时其主要缺点也很明显，在大量处理废水时，试剂消耗量大、产生铁泥污泥和污染，其成本是相对较高。因此，如何降低实际生产成本以及如何综合提升处理效果则是应当继续研究的方向。

4. 电化学、湿式空气氧化法

电化学法主要是利用电解氧化、电解还原、电解、絮凝汽浮等方式，在外加电场的作用下，通过化学反应产生大量的·OH 等活性基团，来破坏印染废水中染料的分子结构，从而实现脱色并降低废水中主要污染物的浓度。电催化氧化借助有催化活性的阳极来进行废水处理，最终使污染物降解为无害的 CO_2 和 H_2O [3]。蒲柳等[18]利用电催化、臭氧氧化和电催化 + 臭氧协同技术三种方法处理印染废水，电催化 + 臭氧协同技术对废水中 COD 去除效果最好，反应 4 h 时，废水的 COD 去除率达到 61.76%。电催化 + 臭氧协同技术可以作为预处理的有效手段，但要使印染废水达到排放标准，还需继续探索降解印染废水 COD 中的有效处理方。张俊[19]采用电化学技术处理印染废水中有机污染物有很好的效果。原水在不用调节 pH 的情况下，反应时间在 15~20 min 时，COD 的去除率可达 50%~60%，B/C 可由 0.2 提高至 0.5 左右。

湿式空气氧化法[20] (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)一直被广泛应用高浓度 COD 废水的处理。其工艺原理是将溶解或悬浮着的有机物废水在加压、加温条件下，不断地通入空气，使空气中的氧分子溶于水中，在高温(125℃~320℃)、高压(0.5~20 MPa) [21]的情况下使有害的有机物或无机物变为无害物质。现代方法主要是在传统湿式氧化技术的基础上通过加入合适的催化剂，其中非均相催化剂中贵金属系列，Cu 系列与稀土系列三大催化剂应用较为广泛，而 Cu 系催化剂应用最多。加入催化剂能够在一定程度上解决湿式氧化法苛刻的反应条件的缺点，减轻设备的负荷，降低对材料的要求，大大减少了成本的投入。胡婉玉和肖正辉[22]等人制出 Cu-Mn-Zn (CuMn_2O_4 , ZnMnO_3 , $\text{Mn}_{2+3}\text{O}_4$ 混合物)复合金属氧化物，

得出工艺条件即催化剂投加量为 0.5 g/L、20% H₂O₂ 投加量为 35 mL/L、反应时间为 2 h、反应温度为 50℃ 时, 处理效果最优, 此时苯酚的平均降解率可达 98.48%。张永利[23]从辽宁抚顺某一纤维厂取得印染废水水样, 配置 Cu-Fe 催化剂作为均相湿式氧化法的催化剂, 配备 Cu-Ce/FSC 催化剂作为非均相湿式氧化法的催化剂, 得出加入 Cu 系催化剂后废水的 COD_{Cr} 的去除率显著提高, 色度大幅度降低。利用 Cu 系催化剂催化的两组实验处理后的废水可生化性良好, 可为后续的生物处理做好铺垫, 且 COD_{Cr} 出水浓度达到国家三级标准, 色度 pH 均达到国家一级标准。

与传统的生化法或其他氧化技术相比, 湿式氧化技术主要能有效降解各类高浓度、有毒有害以及难生物降解的有机废水, 同时分解反应的时间短、速率快、效率高、没有产生新的污染物, 但反应器的温度和压力要求太苛刻, 处理废水时的效果不够理想。而随着电化学技术的发展, 电化学处理印染废水由于设备小, 占地少, 运行管理简单, COD 去除率高和脱色效果好等优点, 日益受到人们的重视。但电催化氧化降解有机物时存在的副反应是阳极氧气的析出, 因而电极必须具有较高的析氧超电压, 电极材料的选择、电压电流等电气参数、水质参数及其他技术组合联用等也是电化学处理印染废水研究中的一大难题。

5. 结论

传统的印染污水净化技术各有优缺点, 单一的物理、化学、生物法处理印染废水难以达到相关排放要求。从目前国内外的研究来看, 以上四种高级氧化技术在处理染料废水时均具有反应速度快, 流程简单, 处理效果好等优点。

1) 臭氧氧化技术处理废水的发展方向在于与其他工艺技术的组合联用, 现阶段的研究已表明非均相催化臭氧氧化技术处理印染废水具有高效率、低消耗、节能环保等优点, 但是产业化应用还需要进一步验证, 且臭氧氧化法属于研究阶段, 技术和相关设备不完善, 如何提高臭氧的利用率问题有待继续研究。

2) Fenton 法处理印染废水具有高效低耗、效率高的优势, 但同时其主要缺点也很明显, 在大量处理废水时试剂消耗量大、产生铁泥污泥和污染, 其成本是相对较高的。

3) 电化学法具有工艺灵活, 设备小、运行管理简单且处理效果较好等优点, 但电化学法受电极材料的限制, 低电流效率、高电耗, 成本高、能耗大, 因此在目前印染废水处理中较少应用。

4) 湿式氧化技术主要能有效降解各类高浓度、有毒有害以及难生物降解的有机废水, 同时分解反应的时间短、速率快、效率高、没有产生新的污染物, 但反应器的温度和压力要求太苛刻, 处理废水时的效果不够理想。目前印染废水处理中也较少应用。

目前臭氧氧化技术和 Fenton 法对印染废水处理中的研究较多, 而湿式氧化技术和电化学法因反应条件苛刻目前在印染废水处理中较少应用。

臭氧氧化技术和 Fenton 法这两种高级氧化技术处理印染废水时一是反应条件不高, 可以在室温下进行, 不需要高温高压环境; 二是臭氧氧化技术和 Fenton 法不仅可以单独使用还可以与其他技术联用; 三是对于难处理的印染废水, 臭氧氧化技术和 Fenton 法可以将染料直接矿化去除; 由于其巨大的优点, 受到水污染防治控制领域的青睐。但单一地使用这些技术成本较高, 无法在国内真正实现工业化, 如何提高能量利用效率、降低成本、将技术推向工业化应用是今后的研究方向之一。根据印染废水水质的特点合理选择和优化组合处理工艺, 多种处理技术联合应用的研究以及生化、物化处理效果的提高将是今后印染废水净化处理技术的重要方向。

基金项目

南京工业大学大学生创新创业训练计划(催化臭氧技术处理印染废水的研究)。

参考文献

- [1] 蔡效猛, 郑雨. 印染废水处理技术研究进展[J]. 印染助剂, 2018, 35(3): 5-8.
- [2] 肖九梅. 纺织印染废水的化学处理绿动未来[J]. 上海毛麻科技, 2016(4): 21-25.
- [3] 朱志强. 印染废水处理技术研究[J]. 江西化工, 2017(6): 55-57.
- [4] 胡必清, 朱亚伟. 印染废水的化学法处理研究进展[J]. 印染, 2016(13): 46-50.
- [5] Wu, J., Ma, L.M., Chen, Y.L., *et al.* (2016) Catalytic Ozonation of Organic Pollutants from Bio-Treated Dyeing and Finishing Wastewater Using Recycled Waste Iron Shavings as a Catalyst: Removal and Pathways. *Water Research*, **92**, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.053>
- [6] 杨鹭东, 陈舒宁. 高级氧化技术在工业废水处理中的应用[J]. 农家参谋, 2017(22): 268.
- [7] 代莎莎, 毛凤华. MnOx-GAC 催化臭氧化印染废水的实验研究[J]. 污水处理, 2016(5): 83-86.
- [8] Chen, C., Chen, H., Guo, X., *et al.* (2014) Advanced Ozone Treatment of Heavy Oil Refining Wastewater by Activated Carbon Supported Iron Oxide. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **20**, 2782-2791. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.007>
- [9] 张静, 马军, 杨忆新, 汤黎, 何波辉. 过渡金属离子掺杂 TiO₂ 催化臭氧去除硝基苯的研究[J]. 中国给水排水, 2015, 31(11): 68-70.
- [10] Zhang, T. and Croue, J. (2014) Catalytic Ozonation not relying on Hydroxyl Radical Oxidation: A Selective and Competitive Reaction Process Related to Metal-Carboxylate Complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 831-839. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.023>
- [11] Ikhlaqa, A., Browna, D. and Kasprzyk-Hordernc, B. (2014) Catalytic Ozonation for the Removal of Organic Contaminants in Water on ZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **154-155**, 110-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.010>
- [12] 张先炳. 臭氧/微电解工艺处理活性偶氮染料废水的效能与作用机制[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [13] 黎兆中. 臭氧催化氧化印染综合废水的深度处理研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [14] 刘薇, 周瑶, 康可佳, 刘侨博, 曾红云. 电芬顿技术处理印染废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2016, 32(2): 170-172.
- [15] 单宁, 汤梅洁. 芬顿法深度处理印染废水[J]. 浙江化工, 2015, 46(2): 47-49.
- [16] 王代芝, 蒋惠梦. Fenton 试剂氧化法去除染料废水的色度[J]. 工业催化, 2017(11): 82-84.
- [17] 邬杰, 周庶, 曹志勇, 屈钧娥, 王海人. 活性炭负载 Fe/Ni 电 Fenton 法催化氧化印染废水[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12): 322-326.
- [18] 蒲柳, 唐俊, 陈武, 窦丽花, 胡琴, 周世平. 电催化+臭氧协同技术处理印染废水的研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017(9): 100-101.
- [19] 张俊, 杨德庆. 电化学技术在印染生产废水处理中的应用[J]. 资源节约与环保, 2018(4): 7.
- [20] Arena, F., Di Chio, R., Gumina, B., *et al.* (2014) Recent Advances on Wet Air Oxidation Catalysts for Treatment of Industrial Wastewaters. *Inorganical Chemical Acta*, **431**, 101-109.
- [21] 李美. 高级氧化技术在炼厂废水深度处理中的应用[J]. 广东化工, 2015(10): 144-145.
- [22] 胡婉玉, 肖正辉, 崔芹芹. Cu-Mn-Zn 复合物的制备及其处理含酚废水的研究[J]. 合肥工业大学学报, 2014, 37(8): 977.
- [23] 王发龙, 郑燕升, 莫春燕, 等. 导电聚合物/无机纳米复合材料的制备及应用的研究进展[J]. 塑料工业, 2015, 43(1): 6-9.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2332-8010，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：wpt@hanspub.org