臭氧高级氧化技术在印染废水中的应用

王丽滨[1] 刘敏[1] 刘新旺[2] 陈泽军[2] 郭忠凯[3]

（1. 北京首创股份有限公司 北京西城区 100044

2. 北京金大万翔环保科技有限公司 北京顺义区 101300

3. 浙江金大万翔环保技术有限公司 浙江省宁波市海曙区 315000）

摘要：广东地区某纺织工业园区进行印染废水处理工艺改造，原有工艺处理效果不佳，改造工程增加臭氧接触工艺用以脱色降 COD，改善可生化性，提高后续处理单元降解效果，用以满足工厂回用等需求。臭氧接触工艺处理印染废水中试试验结果显示，臭氧投量在 50g/m^3 以上时，出水色度在 30 以下，平均降幅达 65%,；COD 降幅在 20mg/L 左右，平均去除率为 36%，降解效果较好；对氨氮和总磷处理效果不明显。运行结果表明，改造工艺处理效果良好，色度去除效果显著，出水各项指标能稳定达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012)特别排放限值标准。

关键词： 臭氧氧化； COD；脱色；印染废水

1 引言

广东某市纺织工业园区进行印染废水处理工艺改造，增加臭氧高级氧化技术进行脱色处理以提高出水水质。纺织行业生产废水源自生产工艺中的各个工序，包括染色、水洗、上浆、洗漂及脱水等环节[1]，废水中的污染物大部分产生在洗漂和脱水工序[2]，主要污染物包括上浆浆料（淀粉、聚乙烯醇 PVA)、洗漂废料（浮

石渣、短纤维)、染色浆料（靛蓝染料、硫化染料）和印染助剂等[3]。废水中污染种类和浓度与纺织印染加工工艺相关，印染废水主要污染为碱度、COD 和色度。

处理印染废水的主流工艺有生物法、物化法和化学法[3,4]。生物法降解工艺处理利用细菌、酶、真菌、藻类或植物的代谢能力来氧化或还原化合物[4-6]。它们通常在生物反应器中进行，整体运行成本较低。印染废水常用的生物降解工艺有 A^2O，SBR，MBR 和 BAF 等 [6]。Muda[7]和 Lade[8]等人的研究表明利用厌氧-好氧两步组合工艺可以有效去除色度,COD 去除率可达 85%,TOC 去除率 52%; Arikan[9]利用真菌处理印染废水,连续流反应器能实现 79%的脱色和 68%的 COD 去除率，间歇式反应器则能达到 98%的脱色率和 70%的 COD 的去除率。生物法在降解 COD 和脱色生物过程有几个局限性，只能转化可生物降解的化合物，有毒物质的存在可能会抑制生物过程[5]，处理反应时间较长。物化法有诸如 PAC 和 $FeSO_4$ 絮凝剂混凝沉淀处理，微滤、超滤为主的膜法处理工艺[3, 10] ，Dotto[11]等人利用有机絮凝剂可使印染废水 COD 降 83%，色度降 90%; Nadeem[12]将超滤技术与纳滤技术结合去除印染废水，COD 和色度去除率高达 99%。物化法多是将水相中分散的污染物聚集转成固相去除[5]，混凝沉淀需要多个工艺单元，同时会引入化学药剂导致二次污染，膜滤工艺出水水质好，但运行成本较高，多用于末端处理或生产回用水。化学法则包括芬顿法，TiO2、ZnO 等金属氧化物光催化降解[13-16]，基于臭氧的高级氧化工艺，电化学氧化

以及超声等工艺降解处理印染废水[17-21]，其中芬顿法普遍能去除50-70%的COD[22-28]。化学法多是利用催化剂或化学药剂氧化降解废水中的污染物，化学药品也有引入二次污染的风险，同时由于氧化剂通常无选择性，处理废水负荷较大导致运行成本过高[4]。

基于生物法和化学法组合工艺处理印染废水在行业中有广泛的运用[28-30]。该组合工艺一种思路是化学工艺在前，生物工艺在后，充分利用化学工艺改善废水的可生化性，提高后续生物处理工艺去除效果，进一步利用生物工艺的低成本优势降解高浓度废水；另一种思路是化学工艺作为生物处理工艺后续工艺单元，经生物处理工艺处理的水质污染物浓度大幅降低，可有效降低化学法处理成本[5]。工业园区印染废水已有生物处理单元，但出水水质不能达标，工艺改造升级将在原有基础上增加高级氧化降解单元，故基于组合工艺的后一种思路，在原有生物降解工艺处理基础之上，增加臭氧接触工艺单元。该变更不会对原有处理工艺进行过多的变更，升级改造成本低，又能利用生物处理单元出水的污染物低等特点，降低臭氧工艺单元运行成本。利用臭氧高级氧化工艺可以进一步脱色降 COD，改善出水水质，使之符合《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012)以进一步排放，或经后续其他工艺进行深度处理进行中水或杂用水回用[17,31,32]。

2 工程概况和实验方法

纺织工业园区进行印染废水处理工艺改造，厂区远期的日处理水量 90000m^3，计划处理后部分水进行中水回用，部分进入污水

处理厂进行后续处理。厂区废水经调节池中和后 COD 在 1000-4000mg/L，色度在 1000-12000 范围，pH 为 12。原有工艺是加药沉淀、氧化沟和好氧工艺处理，色度去除效果差，不符合排放标准。现进一步增加臭氧接触单元，利用臭氧的氧化及高级氧化作用去除污水中色度并降低 COD，使出水水质符合排放标准，并考虑进一步处理以进行中水回用。

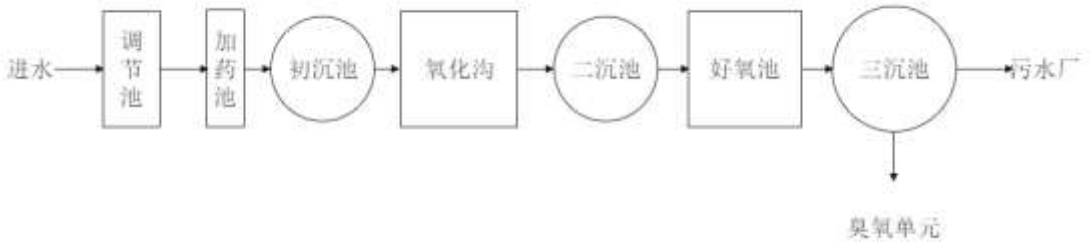

图 1 纺织工业园区废水处理工艺流程图

印染废水主要污染是 COD 和色度。实验主要考察控制臭氧投加量对印染废水 COD 和色度的降解效果影响。经前序处理工艺单元处理，废水水质已大幅改善，臭氧工艺采用中试实验，中试日处理水量 624m^3，中和水质 COD 40-50mg/L，色度 70-120 之间，氨氮浓度介于 3-12mg/L 之间，水质源自三沉池出水。

实验采用等离子体板式臭氧发生器，通过逆变谐振电源实行数字化控制，调整臭氧发生器变频器频率改变臭氧浓度，频率范围 26Hz-64.8Hz。降解 COD、色度、氨氮的实验在臭氧陶粒塔中进行，进水量维持在 26m^3/h，停留时间控制在 15min，臭氧曝气量维持在 7m^3，从而通过调节频率实现对臭氧浓度的控制。

COD 测定按照 GB/T 119114 执行，色度测定按照 GB/T 11903

执行，氨氮测定按照 HJ/T195 执行，总磷测定按照 GB/T 11893 执行。

3 结果

1. 臭氧浓度的控制

初始阶段随频率的提高，臭氧浓度逐步升高，当频率达到 50Hz 时，臭氧浓度趋于稳定，基本维持在 60-70g/m^{3}的水平。试验中可通过控制变频器的频率有效控制臭氧生成浓度，进而控制水体中的臭氧浓度。

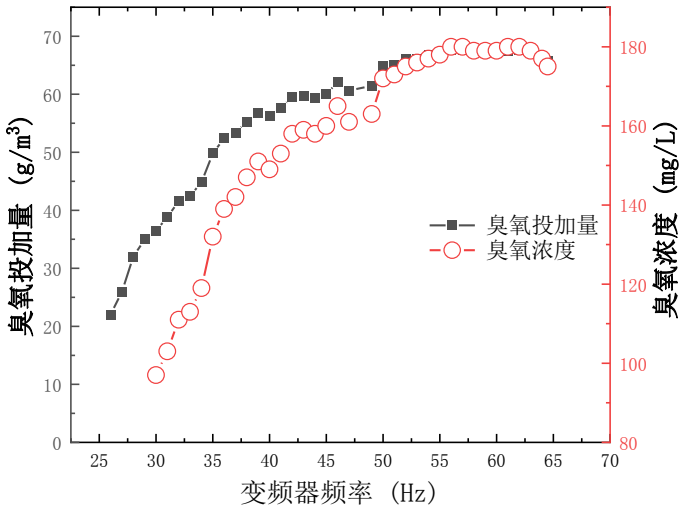

图 2 臭氧机在不同放电频率下产生的臭氧投加量及臭氧浓度

2. COD 降解实验

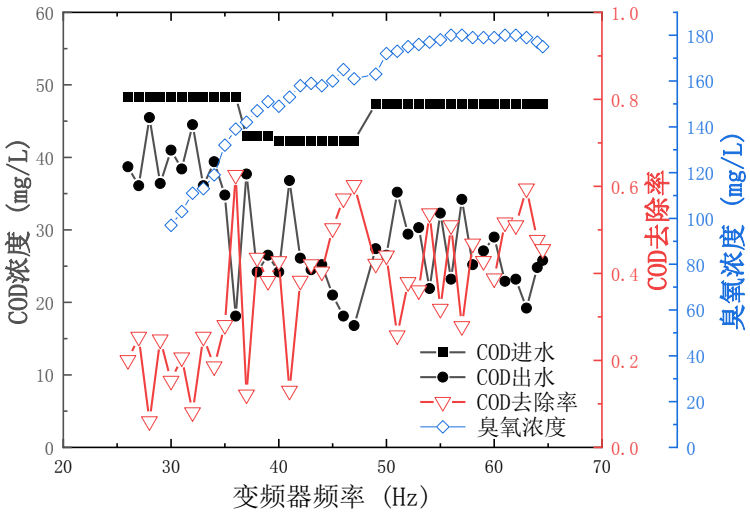

图 3 不同频率下的臭氧浓度和 COD 浓度变化曲线

经中试试验装置后，水中 COD 浓度呈现下降趋势，证实臭氧对 COD 具有去除作用。各个数据点的进水 COD 在 40-50mg/L 之间，经臭氧氧化降解，COD 的降幅在 4-30mg/L 不等，随着臭氧投加量的增加，降幅呈现增加的趋势。投加量小于 50g/m³ 时，COD 降幅在 10mg/L 附近波动，投加量大于 50g/m³ 时，COD 降幅在 20mg/L 附近波动， COD 的去除率在 12-60%之间，平均去除量 16.9mg/L，平均去除率 36.6%。随臭氧投加量增加，去除率整体表现为增加趋势。中间有个别数据点和附近数据点偏差较大，猜测这与实验过程中多种因素有关，由于停留时间短，反应不均匀影响采样点浓度。COD 的去除与水中组分有关，印染废水中一部分构成 COD 的物质可通过臭氧工艺进行有效地去除。

3. 色度去除实验

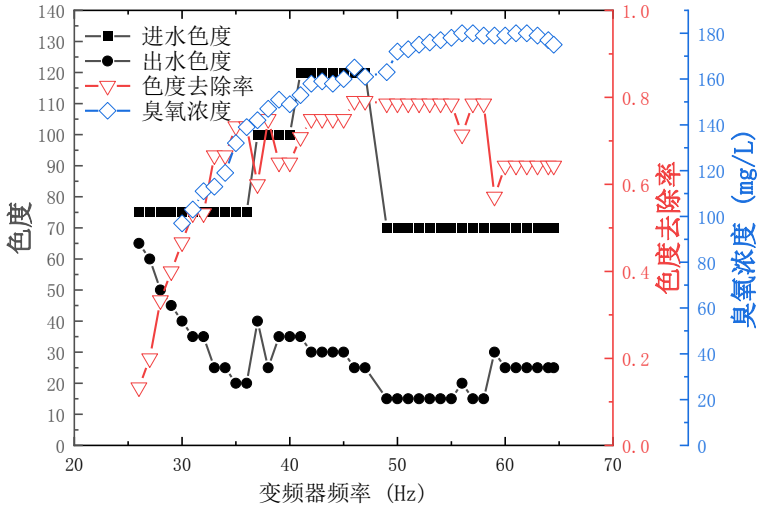

图 4 不同频率下的臭氧浓度和 COD 浓度变化曲线

在不同的投加量下,色度都有明显降低,进水的色度在 70-120 之间，投 加量大于 30g/m³ 时，色度降幅都在 30 以上；投加量大于 50 g/m³ 时，色度降幅达到 55 倍以上，最高的降幅出现在调频 46 和 47 赫兹时，降幅超过 90，从 120 降到 25。出水的色度最好的可以达到 15，除去前面几个投加量较小的几个数据点，色度降幅普遍都在 50%以上，高的可达 70-80%。平均去除降幅为 55，平均降幅 65.5%。臭氧在脱色方面展效果显著，臭氧工艺在处理印染废水脱色方面有突出优势。

4. NH_3-N 去除效果

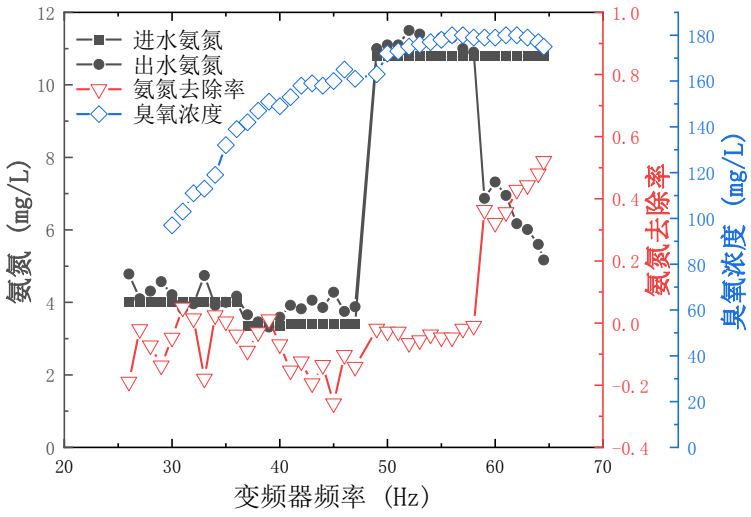

图 5 不同频率下的臭氧浓度和 NH_3-N 浓度变化曲线

在各个投加量下，出水 NH_3-N 的浓度变化不大，没有呈现出明显降低或升高的趋势，在该处理环节中，臭氧对氨氮没有明显的降解效果。

5. 日常运行试验

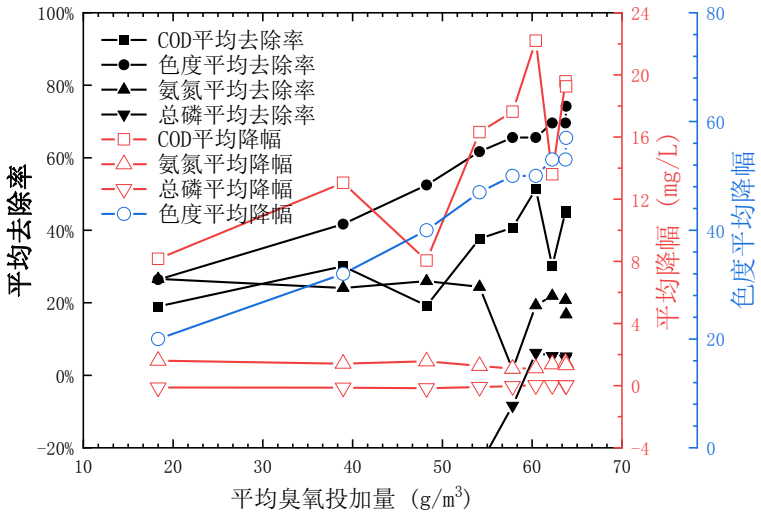

图 6 日常运行中不同目标物降解效果图

在臭氧接触工艺投入运行后，在日常运行中进行试验检测，验证处理效果的稳定性。在日运行过程中，臭氧投加量控制在40-60g/m^3，臭氧浓度在130-180mg/L之间。COD的去除率基本在20%-50%之间，色度降幅在30%-80%之间，氨氮和总磷在经臭氧工艺单元后没有显著变化。

4 结论

水厂进行升级改造后，臭氧对印染废水脱色效果显著，当臭氧投量在140mg/L以上时，能控制出水色度在30以下；臭氧对COD也有较好的降解效果，可进一步降解COD，控制出水COD在40mg/L以下。对氨氮和总磷的去除效果不明显。臭氧接触氧化工艺处理印染废水脱色降COD效果显著，出水水质稳定可靠，能达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012)特别排放限值标准，基本满足《纺织染整工业回用水水质》（FZ/T 01107-2011）回用水和杂用水水质要求。

5 参考文献

[1] 胡龙生,陈斌.牛仔布染整废水的处理[J].工业用水与废水,1999(01):3-5.

[2] 许佳敏.牛仔服装洗水废水处理工程实例[J].广东化工,2019,46(16):129-130.

[3] 王开演.牛仔服饰生产废水处理研究进展[J].广东化工,2017,44(07):197-198.

[4] Deng D, Lamssali M, Aryal N, et al. Textiles wastewater

treatment technology: A review[J]. Water Environment Research, 2020.

[5] Paździor K, Bilińska L, Ledakowicz S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 120597.

[6] Bhatia D, Sharma N R, Singh J, et al. Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(19): 1836-1876.

[7] Muda K, Aris A, Salim M R, et al. Sequential anaerobic-aerobic phase strategy using microbial granular sludge for textile wastewater treatment[J]. Biomass Now: Sustainable Growth Use, 2013: 231-264.

[8] Lade H, Govindwar S, Paul D. Low-cost biodegradation and detoxification of textile azo dye CI reactive blue 172 by Providencia rettgeri strain HSL1[J]. Journal of Chemistry, 2015, 2015.

[9] Arikan E B, Isik Z, Bouras H D, et al. Investigation of immobilized filamentous fungi for treatment of real textile industry wastewater using up flow packed bed

bioreactor[J]. Bioresource Technology Reports, 2019, 7: 100197.

[10] Bes-Piá A, Mendoza-Roca J A, Roig-Alcover L, et al. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry[J]. Desalination, 2003, 157(1-3): 81-86.

[11] Dotto J, Fagundes-Klen M R, Veit M T, et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 208: 656-665.

[12] Nadeem K, Guyer G T, Keskinler B, et al. Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 1437-1445.

[13] Khandare R V, Govindwar S P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(8): 1697-1714.

[14] Al-Mamun M R, Kader S, Islam M S, et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO2 photocatalysis in textile wastewater treatment: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,

2019, 7(5): 103248.

[15] Mengting Z, Kurniawan T A, Fei S, et al. Applicability of BaTiO3/graphene oxide (GO) composite for enhanced photodegradation of methylene blue (MB) in synthetic wastewater under UV-vis irradiation[J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113182.

[16] Khandare R V, Govindwar S P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(8): 1697-1714.

[17] Blanco J, Torrades F, De la Varga M, et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse[J]. Desalination, 2012, 286: 394-399.

[18] Gottschalk C, Libra J A, Saupe A. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications[M]. John Wiley & Sons, 2009.

[19] Behl K, Joshi M, Sharma M, et al. Performance evaluation of isolated electrogenic microalga coupled with graphene oxide for decolorization of textile dye wastewater and subsequent lipid production[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121950.

[20] Ganzenko O, Huguenot D, Van Hullebusch E D, et al. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14): 8493-8524.

[21] Manenti D R, Módenes A N, Soares P A, et al. Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process[J]. Environmental technology, 2015, 36(4): 496-506.

[22] Santos P B, Santos J J, Corrêa C C, et al. Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 371: 159-165.

[23] Blanco J, Torrades F, De la Varga M, et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse[J]. Desalination, 2012, 286: 394-399.

[24] Fongsatitkul P, Elefsiniotis P, Yamasmit A, et al. Use of sequencing batch reactors and Fenton’s reagent to treat a wastewater from a textile industry[J]. Biochemical

Engineering Journal, 2004, 21(3): 213-220.

[25] Pham T T H, Phan D H. Color and cod removal of dyeing wastewater by combination treatment of coagulation and fenton oxidation[J]. Annual Report of FY 2003, The Core University Program between Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) and National Centre for Natural Science and Technology (NCST), 2004: 289-295.

[26] Papadopoulos A E, Fatta D, Loizidou M. Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(3): 558-563.

[27] Perkowski J, Jóźwiak W, Kos L, et al. Textile Wastewater Treatment by the Fenton Method[J]. Fibres & Text. East. Eur, 2006, 14: 114-119.

[28] 袁树森,张文华,刘迅雷,刘伟华.水解酸化—Fenton试剂氧化处理牛仔服装洗水废水试验研究[J].长春工程学院学报(自然科学版),2017,18(03):88-91+96.

[29] 梅林春,吴乾元,黄满红,姚颖,丘培文,王文龙,李昂.混凝-生物接触氧化-臭氧氧化工艺对印染废水处理特性评价[J].环境工程学报,2016,10(06):3043-3050.

[30] Punzi M, Nilsson F, Anbalagan A, et al. Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile

wastewater: removal of acute toxicity and mutagenicity[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 292: 52-60.

[31] Krull R, Döpkens E. Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment[J]. Water Science and Technology, 2004, 49(4): 311-317.

[32] Vajnhandl S, Valh J V. The status of water reuse in European textile sector[J]. Journal of environmental management, 2014, 141: 29-35.

Application of advanced ozone oxidation technology in industrial textile wastewater

WANG Libin[1], *LIU Min*[1], *LIU Xinwang*[2]

(1. Beijing Capital Co., Ltd. Xicheng District, Beijing 100044

2. Beijing Jindawanxiang Environmental Technology Co., Ltd., Shunyi District, Beijing 101300)

Abstract: Textile wastewater treatment technology upgraded in an industrial park in Guangdong. Due to the poor treatment effect of the original process, an ozone contact process was added to decolorize, reduce COD and improve biodegradability, thereby improving the degradation effect of subsequent processing units, reusing and recycling. The pilot scale experiments results show that when the ozone dosage is above 50g/m^3, the effluent color is below 30, with an average drop of 65%; the drop of COD is about 20mg/L, and the average removal rate is 36%. The treatment effect of ammonia nitrogen and total phosphorus is not obvious. The long-term operation results show that the treatment effect of the transformation process is good, the color removal effect is significant, and the effluent indicators can stably meet the special emission limit standard

of the "Water Pollutant Discharge Standard for Textile Dyeing and Finishing Industry" (GB 4287-2012).

Key words: Ozone oxidation; COD; decolorization; industrial textile wastewater、