第34卷 第2期 2019年4月



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170282

# 臭氧催化氧化技术深度处理印染废水的研究

李桂菊,李弘涛,夏 欣,杨浩伟,岳 悦 (天津市海洋环境保护与修复技术工程中心,天津科技大学海洋与环境学院,天津 300457)

摘 要:为了提高臭氧催化氧化技术在印染废水深度处理中的去除效率,提高催化剂的使用寿命,本研究利用混合法 自制非均相催化剂,并考察了其在深度降解印染废水中橙黄G的应用.对废水初始pH、催化剂的投加量和臭氧投放速 率3个过程参数进行了优化.研究结果表明,臭氧催化氧化降解橙黄G废水的最佳工艺参数是废水初始pH6~7、反 应时间60min,催化剂的投加量为300g/L、臭氧投放速率为1.60mg/(L·min).利用该工艺参数对某印染厂二沉池出水 进行深度处理,60min后出水 COD为58.7mg/L,COD去除率为67.4%,出水 COD已经达到国家排放标准(GB 18918—2002)的一级B标准.臭氧催化氧化降解橙黄G的过程符合一级反应动力学模型,反应速率常数随废水pH、 臭氧投放速率及催化剂投加量的变化规律与单因素实验结果相吻合.

关键词: 橙黄 G; 臭氧催化氧化; 印染废水

中图分类号: X791 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2019)02-0055-05

## Treating of Dyeing Wastewater with Catalytic Ozonation Technology

LI Guiju, LI Hongtao, XIA Xin, YANG Haowei, YUE Yue (Tianjin Marine Environmental Protection and Restoration Technology Engineering Center, College of Marine and

Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In order to improve the removal efficiency of ozone catalytic oxidation technology, as well as to prolong the service life of catalyst in advanced treatment of printing and dyeing wastewater, heterogeneous catalysts were prepared with a mixing method to enhance the degradation of orange G in printing and dyeing wastewater by ozone catalytic oxidation, and the parameters of initial pH, catalyst dosage, and ozone release rate were optimized. Results showed that the optimum process parameters for ozonation catalytic of orange G wastewater were an initial pH of 6-7, reaction time of 60 min, catalyst dosage of 300 g/L, and ozone release rate of 1.60 mg/(L·min). The effluent from the secondary clarifier of a printing and dyeing mill was treated under the optimum conditions. After after 60 min treatment, the COD of the effluent was 58.7 mg/L, and the removal rate of COD was 67.4%, which could meet the requirement of the national drainage standards for the first level of B standard for industrial wastewater (GB 18918—2002). The degradation of orange G by the ozone catalytic oxidation could be well described with the first order reaction kinetic model. The changes of reaction rate constants corresponding to pH, ozone dosage rate and the catalyst dosage were all well matched with the single-factor experiment.

Key words: orange G; catalytic ozonation; dyeing wastewater

染料废水排放量巨大,而且染料废水中难生物降 解有机物种类多,具有致畸、致癌和致突变的作用, 可生化性差.新的环保法规对印染废水的排放有更 严格的要求,因此印染废水的深度处理面临更高的挑 战<sup>[1-2]</sup>.当今印染废水的深度处理方法主要有吸附 法、电化学法、Fenton 氧化法以及臭氧氧化法<sup>[3-5]</sup>.吸附法中吸附剂再生后性能变差,所以需要不断更换,费用较高;电化学法耗电较大、电极消耗较多,产业化还有一定距离;Fenton 氧化法药剂成本高,会产生铁泥;而臭氧氧化技术既可以实现有机物的有效降

收稿日期: 2017-10-17; 修回日期: 2017-12-18

基金项目: 天津科技大学实验室开放基金(1605A107)

作者简介:李桂菊(1969—),女,黑龙江人,教授,liguij@tust.edu.cn

解,又可以很好地脱色,非常适合印染废水的深度处 理.但是,单纯的臭氧氧化技术氧化效率不高,当加 入催化剂构成催化氧化体系后,可以对有机物实现良 好的降解,然而在实际应用过程中,均相催化剂组分 存在无法回收的不足<sup>[6]</sup>.本课题组采用混合法制备非 均相催化剂,一方面保证了催化剂的机械强度和硬 度,易固液分离,有利于催化剂重复利用;另一方面 提高了载体与活性组分之间的结合力,降低活性组分 的溶出,提高催化剂稳定性<sup>[7-9]</sup>.本研究拟利用自制 的催化剂臭氧催化氧化对印染废水进行深度处理,为 产业化应用提供理论支持.

## 1 材料与方法

#### 1.1 废水来源

臭氧催化氧化工艺参数确定时,采用偶氮染料橙 黄 G(天津市百世化工有限公司)配制的模拟废水,实 验所用模拟废水质量浓度为 250 mg/L. 真实印染废 水来自四川绵阳某染料厂的二沉池出水,该废水仅为 COD 和色度不达标,其他水质参数均达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中的一级 B 标准.本实验主要利用臭氧催化氧化技术 进行深度处理.实验用水水质指标见表 1.

表1 实验用水主要水质指标

Tab. 1	Main water	quality indexes of experimental w	ater

项目	$COD/(mg \cdot L^{-1})$	色度	pН
模拟废水	200	800	6 ~ 7
印染废水	170	115	8~9
排放标准	60	30	6~9

#### 1.2 实验装置

臭氧反应装置如图 1 所示.该装置主要包括 NOP 10 P-3-2 型臭氧发生器(东绿邦光光电设备有 限公司)、臭氧反应柱、气体流量计、臭氧浓度计、臭 氧尾气吸收瓶.



1. 臭氧发生器;
2. 气体流量计;
3. 臭氧反应柱;
4. 曝气头;
5-7. 臭氧尾气吸收液;
8. 臭氧浓度计

图 1 臭氧反应装置图

Fig. 1 Ozone reaction set-up diagram

#### 1.3 臭氧投放速率的计算

臭氧投放速率为每分钟通入装置内的臭氧总量 与臭氧利用率之积,而臭氧总量为产生气体中臭氧的 浓度与臭氧流量之积.反应后的剩余臭氧通过 KI 吸 收法测定,臭氧的利用率为通入的臭氧总量与剩余臭 氧量差值与通入的臭氧总量的比值,所以臭氧的实际 投放速率可通过式(1)求得.

$$=\frac{\rho Q \eta}{V} \tag{1}$$

式中:v 为臭氧投放速率, mg/(L·min); $\rho$  为产生混合 气体中的臭氧质量浓度, mg/L;Q 为气体流量, L/min; $\eta$  为臭氧利用率;V为废水体积, L.

## 1.4 检测方法

v

使用德国 WTW 公司的 CR2200 型消解仪,采 用重铬酸钾法进行 COD 测定;使用日本岛津公司 UV-2550 型紫外可见分光光度仪,采用紫外分光光 度法进行橙黄 G 浓度测定;采用稀释倍数法进行色 度测定;使用上海奥豪斯公司的 STARTER 310 型 pH 计进行 pH 测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件的探索

以含橙黄 G 的模拟废水为实验对象探讨废水 pH、臭氧投放速率以及实验室自制催化剂的投加量 对橙黄 G 的降解效率的影响,确定臭氧催化氧化的 最佳工艺条件.

实验室自制催化剂通过将一定量活性炭粉浸渍 于质量分数为 6%的硝酸铜溶液中搅拌 2h,过滤烘 干后在氮气环境保护下升温至 800℃烧结而成.工艺 探索过程中所使用催化剂均经过吸附饱和处理,即在 实验前将催化剂在 250 mg/L 的橙黄 G 模拟废水浸泡 5h,经测定本催化剂对 COD 的饱和吸附量为 1.87 mg/g. 催化剂达到吸附饱和后,再进行催化氧化 研究,排除催化剂吸附造成的影响.

2.1.1 pH 的影响

取 500 mL 质量浓度为 250 mg/L 的橙黄 G 模拟 废水于反应容器中,实验室自制催化剂的一次投加量 为 300 g/L(固液体积比 1:3),臭氧的投放速率为 1.60 mg/(L·min). 探讨废水 pH 为 3、5、6.5、9、11 对 臭氧催化氧化的影响,其中 pH=6.5 为原水 pH. 结 果如图 2、图 3 所示. 在对不同 pH 废水进行降解过 程中,随着溶液 pH 由 3 逐渐升高到 11,COD 的去除 率先增大后减小,处理效果最佳为原水 pH 6.5.反应 进行 25 min 后,在溶液 pH 为 6.5 的条件下,COD 去除率达到了 83.17%. 分析其原因, 在较低 pH 的条 件下,有机染料橙黄 G 的降解原理主要为臭氧的直 接接触氧化,废水 pH 由 3 升高至 6.5 的过程中,随 着溶液 pH 的升高, OH 的浓度增大, 产生羟基自由 基的速率变快,逐渐转变到臭氧的间接氧化,因而能 够提高 COD 的去除率<sup>[10-11]</sup>. 但是,随着溶液 pH 的 进一步升高,COD的去除率反而下降,产生这一现象 的原因可能是当溶液 pH 过高,溶液中就会存在大量 的 OH,会促使臭氧很快分解产生大量羟基自由基, 当溶液中的羟基自由基浓度较大时,羟基自由基之间 相互碰撞猝灭的概率将会显著升高,从而致使羟基自 由基数量下降,对橙黄 G 的降解产生不利影响<sup>[12-15]</sup>. 由图 3 可知:在 pH 6.5 的条件下,橙黄 G 的降解效 率最高,在 5 min 左右基本全部被分解,色度几乎 为0.



图 2 废水 pH对 COD去除率的影响

Fig. 2 Effect of different wastewater initial pH on the removel rate of COD



图 3 废水 pH对橙黄 G去除率的影响 Fig. 3 Effect of different wastewater initial pH on the removel rate of orange G

## 2.1.2 臭氧投放速率的影响

取 500 mL 质量浓度为 250 mg/L 的橙黄 G 模拟 废水于反应容器中,实验室自制催化剂的一次投加量 为 300 g/L, pH 为 6.5, 控制臭氧的投放速率分别为 0.53、1.07、1.60、2.13、2.66 mg/(L·min), 确定臭氧催 化氧化橙黄 G 的臭氧最佳投放速率,其实验结果如 图 4、图 5 所示.



图 4 臭氧投放速率对 COD 去除率的影响 Fig. 4 Effect of different ozone acceleration rate on the removal rate of COD



#### 图 5 臭氧投放速率对橙黄 G 去除率的影响 Fig. 5 Effect of different ozone acceleration rate on the removal rate of orange G

由图 4 可知:当臭氧投放速率不断增大时,溶液 中 COD 的去除率明显提高. 这是因为当臭氧投放速 率不断增大时,气液两相中的臭氧浓度差异较大,增 强了臭氧在溶液中的传质效果,导致大量臭氧分子溶 于水中参与降解有机物,这样就会使 COD 及橙黄 G 的去除率增大<sup>[16]</sup>. 当臭氧投放速率为 0.53 mg/(L·min) 时,反应 25 min 后 COD 的去除率仅为 59.4%;当臭 氧投放速率为 1.60 mg/(L·min)时, 25 min 后 COD 去 除率达到了 83.2%,但当臭氧投放速率增大到 2.13 mg/(L·min)和 2.66 mg/(L·min)时, COD 的去除 效果没有显著提高,这是因为在标准状况下,1 体积 水溶解 0.494 体积臭氧,废水中臭氧的溶解度在一定 温度下达到饱和,即使继续增大臭氧投加量,废水中 臭氧浓度也不会进一步提升.并且,臭氧再其浓度较 大的情况下便会成为羟基自由基的捕获剂,从而影响 臭氧降解有机物效率.因此,本研究确定臭氧投放速 率为 1.60 mg/(L·min).

#### 2.1.3 催化剂投加量的影响

取 500 mL 质量浓度为 250 mg/L 的橙黄 G 模拟

废水, 臭氧的投放速率为 1.60 mg/(L·min), 废水的初 始 pH 为 6.5, 实验室自制催化剂的一次投加量分别 为 50、100、200、300、400 g/L, 探究实验室自制催化 剂的投加量对臭氧催化氧化橙黄 G 的影响, 其实验 结果如图 6、图 7 所示.









图 7 催化剂投加量对橙黄 G 去除率影响 Fig. 7 Effect of different catalyst dosage on the removal rate of orange G

由图 6、图 7 可知:当实验室自制催化剂的投加 量不断增加时,废水中 COD 及橙黄 G 的去除率逐渐 升高. 在 25 min 时,未投加自制催化剂情况下,废水 中 COD 的去除率为 29.3%, 自制催化剂投加量分别 为 50、100、200、300、400 g/L 时, 废水中 COD 的去 除率分别为 51.9%、67.3%、72.4%、83.2%、84.0%. 分 析其原因,这主要是由于随着实验室自制催化剂投加 量的增加,可利用的活性位点也随着增多,臭氧分 子、橙黄 G 和实验室自制催化剂碰撞机会和接触面 积显著增大, 臭氧得到更加充分的利用<sup>[17]</sup>. 但当实验 室自制催化剂投加量从 300 g/L 提高至 400 g/L 时, COD 的去除率并没有显著的变化,这可能的原因是, 当臭氧浓度一定时,过多的实验室自制催化剂中活性 位点无法被完全占据,造成了实验室自制催化剂的浪 费;也有可能是因为实验室自制催化剂投加量过高, 产生的过多的羟基自由基又可以相互作用形成过氧 化氢<sup>[18]</sup>. 实验室自制催化剂的一次性臭氧投加量选取 300 g/L.

#### 2.2 臭氧催化氧化的动力学研究

对臭氧催化氧化动力学进行研究,不仅可以得知 有机物降解过程中的一般规律,而且可以明确各工艺 条件对污染物降解的贡献,从而为实践应用提供指 导.本实验分别对不同 pH、不同臭氧投放速率以及 不同催化剂投加量下 COD 的降解情况进行一元线性 回归分析,其拟合结果如图 8 和表 2 所示.由此可 见,在不同的条件下,臭氧催化氧化降解橙黄 G 的过 程都能较好地符合一级动力学模型.





随着溶液 pH 的增大, 橙黄 G 的降解速率常数先 增大而后减小, pH 为 6.5 时, 降解速率常数最大, 此 时橙黄 G 的降解速率常数为 0.035, 与前文催化体系 最佳 pH 筛选结果相吻合. 随着臭氧投放速率及催化 剂投加量的增加,反应速率常数均增加,进一步验证 了单因素的实验结果.

	表	2 7	不同条件下-	-级反应动	力学反应	立速率常数	攵
Tab.	2	The	first-order	reaction	kinetics	constant	under

different conditions

pH	$K/\min^{-1}$	$R^2$
3	0.029	0.966
5	0.034	0.996
6.5	0.035	0.975
9	0.030	0.986
11	0.029	0.984
臭氧投放速率/(mg·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$K/\min^{-1}$	$R^2$
0.53	0.023	0.996
1.07	0.025	0.981
1.60	0.034	0.985
2.13	0.034	0.982
2.66	0.037	0.987
催化剂投加量/(g·L <sup>-1</sup> )	$K/\min^{-1}$	$R^2$
50	0.027	0.978
100	0.028	0.993
200	0.033	0.999
300	0.035	0.982
400	0.036	0.989

#### 2.3 臭氧催化氧化技术处理真实印染废水

对单独臭氧氧化降解和臭氧催化氧化降解真实 印染废水进行比较,考察催化剂的贡献,结果见表 3 和图 9. 单独臭氧氧化反应 120 min 后,出水 COD 值 为 64.9 mg/L,而《城镇污水处理厂污染物排放标 准》(GB 18918—2002)中的一级 B 标准要求 COD 的最高值为 60 mg/L,即单独臭氧氧化处理 120 min 仍达不到排放标准,如若进一步延长处理时间来达到 排放标准,则相应的成本会大大提高.而臭氧催化氧 化处理 5 min 后,色度便降为 0,处理 60 min 后,出水 COD 为 58.7 mg/L,出水 BOD<sub>5</sub> 为 19.1 mg/L. 这一结 果已经达到国家排放标准(GB 18918—2002)中的一 级 B 标准.

表 3 不同处理工艺下真实废水 COD 出水水质 Tab. 3 Effluent quality of wastewater COD with different

treatment processes

时间/min	$COD/(mg \cdot L^{-1})$		
ի լեյ/mm	单独臭氧氧化	臭氧催化氧化	
15	133.1	93.4	
30	106.3	72.9	
45	94.7	66.6	
60	86.2	58.7	
90	79.4	53.8	
120	64.9	45.6	



图 9 不同处理工艺对 COD 去除率的影响

Fig. 9 Effect of different treatment processes on the removal of COD

由图 9 可见:催化剂的加入使得在相同的反应时间内,COD的去除率提高了 20%~25%.

## 3 结 论

臭氧催化氧化降解橙黄 G 废水的最佳工艺参数:废水初始 pH 为 6~7、催化剂的投加量为 300 g/L、臭氧投放速率为 1.60 mg/(L·min).动力学分 析表明,臭氧催化氧化降解橙黄 G 过程符合一级反 应动力学模型.对某印染厂废水二沉池出水的处理 结果表明:臭氧催化氧化真实印染废水处理效果显 著,处理 5 min 后,色度便降为 0;处理 60 min 后出水 COD 为 58.7 mg/L,出水 BOD<sub>5</sub> 为 19.1 mg/L,已经达 到国家一级 B 的排放标准(GB 18918—2002).催化 剂的加入使得在相同的反应时间内,COD 的去除率 提高了 20%~25%.

### 参考文献:

- [1] 张林生. 水的深度处理与回用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 高俊发.水环境工程学[M].北京:化学工业出版社, 2003.
- [3] 刘伟京.印染废水深度降解工艺及工程应用研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
- [4] 金建华. 生化/芬顿试剂氧化组合工艺处理印染废水试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
- [5] 蔡华,李克林,陈毅忠,等.活性炭催化臭氧氧化深度 处理印染废水[J].常州大学学报:自然科学版,2010, 22(3):38-41.
- [6] 黄仲涛,耿建铭. 工业催化[J]. 2 版. 北京:化学工业 出版社,2006.
- [7] Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M, et al. Discoloration (下转第 80 页)

· 80 ·

tance[J]. Journal of Uncertain Systems, 2012, 6(4): 256–262.

- [20] Liu B D. Theory and Practice of Uncertain Programming[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [21] Chen X W, Liu Y H, Ralescu D A. Uncertain stock model with periodic dividends[J]. Fuzzy Optimization and Decision Making, 2013, 12(1):111–123.

(上接第 59 页)

and detoxicification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161 (2) : 974–981.

- He Z Q, Lin L L, Song S, et al. Mineralization of C. I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62 (2) : 376–381.
- [9] Zhang H, LÜ Y J, Liu F, et al. Degradation of C. I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138(1):231–238.
- [10] 吴耀国,赵大为,焦剑,等. 臭氧化的负载型非均相催 化剂制备及其作用机理[J]. 材料导报,2005,19(10): 8-11.
- [11]洪浩峰,潘湛昌,徐阁,等.活性炭负载催化剂臭氧催 化氧化处理印染废水研究[J].工业用水与废水, 2010,41(3):29-33.
- [12] 袁森卉. 粉煤灰基催化剂催化臭氧氧化深度处理印染 废水的研究[D]. 苏州:苏州科技学院,2012.
- [13] Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals[M]. New

## 天津科技大学学报 第34卷 第2期

- [ 22 ] Zhu Y G. Uncertain optimal control with application to a portfolio selection model[J]. Cybernetics and Systems, 2010, 41 (7): 535–547.
- [23] Liu B D. Uncertainty Theory: A Branch of Mathematics for Modeling Human Uncertainty [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2010.

责任编辑:常涛,周建军

York: McGraw-Hill, 2003.

- [14] He K, Dong Y, Yin L, et al. A facile hydrothermal method to synthesize nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> and study of its catalytic characteristic in catalytic ozonation of phenol[J]. Catalysis Letters, 2009, 133 (1/2) : 209.
- [15] Qi F, Xu B, Chen Z, et al. Catalytic ozonation of 2isopropyl-3-methoxypyrazine in water by *γ*-AlOOH and *γ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Comparison of removal efficiency and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 527– 536.
- [16] 张冉. 非均相催化臭氧氧化深度处理煤化工废水[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [17] Li W W, Qiang Z M, Zhang T, et al. Kinetics and mechanism of pyruvic acid degradation by ozone in the presence of PdO/CeO<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis B : Environmental, 2012, 113: 290–295.
- [18] Qi F, Xu B, Zhao L, et al. Comparison of the efficiency and mechanism of catalytic ozonation of 2, 4, 6trichloroanisole by iron and manganese modified bauxite[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 121: 171–181.

#### 责任编辑:周建军

## (上接第74页)

- [5] 常俊林,魏巍,梁君燕. 基于支持向量机的 SURF 改进 算法[C]// 第三十届中国控制会议论文集 C卷. 北京: 中国自动化学会控制理论专业委员会,2011:3083-3087.
- [6] 贡超,蒋建国,齐美彬. 基于扩散距离的 SURF 特征图 像匹配算法[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版, 2015,38(4):474-478.
- [7] 胡旻涛,彭勇,徐赟. 基于改进 SURF 的快速图像配准

算法[J]. 传感器与微系统,2017,36(11):151-153.

- [8] 张锐娟,张建奇,杨翠. 基于 SURF 的图像配准方法研 究[J]. 红外与激光工程,2009,38(1):160-165.
- [9] 尧思远, 王晓明, 左帅. 基于 SURF 的特征点快速匹配 算法[J]. 激光与红外, 2014, 44(3): 347-350.
- [10] 何周灿,王庆,杨恒. 一种面向快速图像匹配的扩展 LSH 算法[J]. 四川大学学报:自然科学版,2010, 47(2):269-274.

责任编辑:常涛,周建军