

多级臭氧工艺在高浓度印染废水中的应用探索

曾思贤¹ 喻家乐²

1. 佛山市景瑞环保科技有限公司, 中国·广东 佛山 528100

2. 四川意龙科纺集团股份有限公司, 中国·四川 乐山 613100

摘要: 臭氧氧化工艺常用于工业废水深度处理, 当生化系统出水仍含有较多难降解有机物 (COD > 200mg/L) 时, 受多种因素限制, 单级臭氧工艺往往很难达到理想的目标要求, 而改用芬顿工艺则导致成本急剧上升。针对这一问题, 本文将臭氧氧化与催化氧化、生物滤池工艺相结合, 构建多级组合工艺, 并探索其在高浓度印染废水末端深度处理中的应用, 通过特定项目的中试实验, 初步得出以下结论: 多级臭氧组合工艺可以进一步提升总去除率, 适用于高浓度印染废水生化出水的深度处理; 与芬顿工艺相比, 该工艺投资成本较高, 但运行成本较低。

关键词: 臭氧氧化; 印染废水; 高浓度; 难降解有机物; 多级处理; 催化氧化; 生物滤池

Exploration of the Application of Multi-stage Ozone Treatment Process in High-concentration Dyeing Wastewater

Zeng Sixian¹, Yu Jiale²

1. Foshan Jingrui Environmental Protection Technology Co., Ltd., China Guangdong Foshan 528100

2. Sichuan Yilong Textile Group Co., Ltd., China Sichuan Leshan 613100

Abstract: Ozone oxidation is frequently applied in the advanced treatment of industrial wastewater. When biochemical effluent still contains a high concentration of recalcitrant organics (e.g., COD > 200 mg/L), a single-stage ozone process often fails to meet the desired treatment targets due to various limiting factors, while switching to the Fenton process dramatically increases costs. To address this, we combined ozone oxidation with catalytic oxidation and biological filter processes to create a graded, multi-stage treatment system and explored its application in the final polishing of high-concentration printing and dyeing wastewater. Pilot-scale experiments on a specific project led to the preliminary conclusion that the multi-stage ozone combination process can further improve the overall removal rate and is suitable for advanced treatment of high-concentration printing and dyeing wastewater after biochemical treatment. Compared to the Fenton process, this approach involves a higher initial investment but lower operating costs.

Keywords: Ozonation; Printing and dyeing wastewater; High concentration; Recalcitrant organics; Multi-stage treatment; Catalytic oxidation; Biological filter

1 项目背景

某大型纺织染整企业, 采用长车轧染和圆网印花工艺加工棉及混纺机织功能性特种面料, 年产量约 1.1 亿米 (折合约 35,000 吨), 年排放废水约 80 万吨。通过生产车间节水工艺, 其单位产品排水量约为 23m³/t, 仅为行业基准排水量 (140m³/t) 的 16.5%。因此, 所排废水浓度极高, 平均 COD 浓度达 10,000 mg/L。废水经前端物化及三级串联生化处理后, COD 浓度仍有 350~400mg/L (此时整体 COD 去除率已超过 96%), 且进一步的物化及生化处理均效果甚微, 表明废水中残余有机物多为极难降解物质。为保证达标排放, 企业在生化系统后增设芬顿处理工艺, 但运行成本极高。

臭氧具有强氧化性, 其间接氧化原理与芬顿法类似^[1], 臭氧氧化联合生物滤池工艺^[2~4]已是一种较为成熟的深度处理技术, 广泛应用于各类工业废水处理。此外, 臭氧催化剂^[5~6]及多级多段臭氧工艺^[7~8]也得到广泛研究和应用。

基于以上背景, 本文针对该项目深度处理, 提出臭氧多级化工艺探索, 旨在验证其有效性, 并从处理能力、投资及运行成本等角度, 分析其替代芬顿工艺的可行性。

2 化实验室小试及结论

为验证工艺有效性并进行定性分析, 取该项目生化系统出水, 在实验室进行臭氧及催化氧化试验, 以及组合生化与滤池的两级臭氧试验。试验阶段及结果详述如下。

2.1 小试第一阶段：臭氧及催化氧化试验（定性分析）

以 1 L 玻璃量筒作为臭氧接触反应器，上部根据需
要装填或不装填催化填料，分别以空气和氧气为气源产生
臭氧，统一采用微孔扩散器进行臭氧投加，设置不同氧
化反应时间，并对处理水样进行 COD 检测（原水 COD
320mg/L，呈深棕色，无肉眼可见悬浮颗粒）。小试检测
结果如表 1 所示。

表1 臭氧及催化氧化小试COD数据表（mg/L）

时间/min	30	60	120
条件			
空气制臭氧	272	246	240
空气制臭氧+催化剂	270	241	235
氧气制臭氧	183	163	150
氧气制臭氧+催化剂	176	155	153

注: 各组数据均为三次试验平均值。

对数据分析后得出以下结论：（1）废水通入臭氧后 30
分钟内脱色明显，之后颜色变化趋缓，但 COD 仍保持缓
慢降低，表明臭氧氧化有效；（2）催化剂可加快氧化速度，
但对最终去除率影响不大；（3）氧气源产生臭氧浓度明显
高于空气源，反应速度更快（约 10 分钟即明显脱色），且
去除效率更高，延长氧化时间 COD 去除率可达 50%。

2.2 小试第二阶段：组合生化及滤池的多级臭氧试
验（工艺定性分析）

采用透明 PVC 板制作仿真装置，设置工艺路线为
“一级臭氧催化氧化 + 活性污泥 + 滤池 + 二级臭氧催化氧
化 + 活性污泥 + 滤池”，构成两级臭氧组合工艺。臭氧投
加采用“氧气源臭氧 + 催化剂”，滤池采用火山岩多孔材
料（类似生物滤池）。设计进水流量 2 L/h，总水力停留时
间 16 小时，连续运行。各处理单元出水 COD 检测结果如
表 2 所示。

表2 两级臭氧组合工艺小试COD数据表（mg/L）

时间/天		第2天	第3天	第4天
处理单元				
一级	臭氧出水	188	182	186
	活性污泥出水	178	178	172
	滤池出水	150	161	156
二级	臭氧出水	106	119	115
	活性污泥出水	115	112	116
	滤池出水	101	102	98

注：每日分两个时段取样，取检测值平均值。

数据分析结论如下：（1）组合生化与滤池后，一级臭
氧系统去除率约 50%，二级臭氧系统可进一步去除 COD，
去除率约 40%，综合总去除率约 70%。表明二级臭氧系统
有效，组合工艺处理能力强于单级强化臭氧系统；（2）组
合的活性污泥单元去除率较低，推测受二沉池出水携带悬
浮物的影响；（3）“活性污泥 + 滤池”单元的 COD 去除

率，一级为 16%，二级降至 11.5%，呈下降趋势；（4）仿
真装置曝气深度浅，大部分臭氧未能有效利用而逸出，无
法准确模拟实际运行成本；（5）臭氧氧化出水含少量悬浮
物，经滤池后基本得到去除。

分析认为，“活性污泥 + 滤池”仍有一定去除作用，
推测其机理为：臭氧氧化断链可提高废水可生化性，滤池
通过过滤吸附去除悬浮有机物，同时为后续二级臭氧氧化
创造有利条件。鉴于活性污泥单元效能偏低，工程设计中
可考虑省略。此外，后续将系统过流量调减至 1 L/h 以增
加各单元停留时间，处理效率未见明显提升。

3 中试设备的设计及特点

基于小试结果，重点从运行成本角度考察工艺可行
性，设计制作了“两级催化臭氧 + 生物滤池”中试装置，
在现场进行试验。

为改善臭氧吸收效果，设计一级、二级臭氧接触有效
水深分别为 5.8 米和 5.4 米。催化剂填料后置于吸收反应
区，以减少对臭氧吸收的干扰，同时该区域较高臭氧浓度
有利于催化反应。以小试的“活性污泥 + 滤池”为基础，
升级为生物滤池工艺，并在滤池上层增设颗粒活性炭滤料。
系统配套反冲洗装置（使用本级滤池出水）。臭氧以工业
瓶装氧气为气源。通过计量过流废水量、氧气消耗量及用
电量，评估运行成本。

中试装置部分设计参数：进水流量 30 L/h；一、二级
臭氧接触水力停留时间分别为 1.52 小时和 1.41 小时，催化
反应区停留时间 0.5 小时，生物滤池停留时间 3 小时；臭
氧浓度 100 ~ 120 mg/L；各级供氧流量 0.3 ~ 0.6 L/min（需
考虑曝气压力对体积流量的影响），氧气流量越大，产臭
氧浓度越低。

4 中试设备的调试、运行及结果

4.1 中试设备调试

进水泵采用卡默尔隔膜泵，配置 PWM 调速器、回流
装置及转子流量计，以稳定控制系统流量，并通过量筒配
合计时器定时校核真实流量。氧气源采用工业瓶装氧气，
经减压阀稳定供气压力，各设置一个转子流量计平衡一、
二级臭氧供气。臭氧输送管路采用 PDFE 材质。臭氧发生
器为双水冷搪瓷管式，最大产量 18 g/h。

催化剂层孔隙率较大，未设置反冲洗装置，实际工程
应予以配置。生物滤池采用“火山岩颗粒 + 颗粒活性炭”
双层滤料，低阻力布水系统，填料总高 2 米，滤速 600
mm/h。启动阶段投加活性污泥并闷曝 12 小时，再开始进
水调试。调试过程监测过水量（量筒接水秒表校核）、氧
气流量及出水表观。

4.2 中试设备运行、检测结果及分析

经过工艺参数调整，系统调试运行约 48 小时后趋于稳定，各设计指标满足要求，出水悬浮物少，表观清澈。稳定运行 24 小时后开始定时对各单元出水采样、检测、记录。COD 检测结果如表 3 所示。

表3 两级臭氧组合工艺中试COD数据表（mg/L）

时间/天		第1天	第2天	第3天	第4天
处理单元					
一级	原水	420	435	428	430
	臭氧催化出水	253	258	260	256
	生物滤池出水	225	228	232	230
二级	臭氧催化出水	165	163	172	168
	生物滤池出水	135	137	139	142

注：每日分两个时段取样，取检测平均值。
中试结果初步分析表明：（1）一级去除率约 46.6%，二级约 39.6%，两级总去除率约 67.7%；（2）与实验室结果相比略有下降，可能与进水浓度升高有关；（3）两级工艺出水色度基本去除，但 COD 仍高于目标要求；（4）按管式臭氧 +PSA 氧气源成本 16.5 元 /kgO₃ 计，一级系统综合运行成本约 2.5 元 /m³ 废水，二级约 1.8 元 /m³ 废水，综合单位 COD 去除成本约 14.8 元 /kgCOD。

为进一步验证多级工艺的深度处理潜力，将二级出水收集后，按相同处理单元参数再次进入系统（即第三、四级处理），实验结果如表 4 所示。

表4 三、四级臭氧组合工艺中试COD数据表（mg/L）

时间/天		第3天	第4天	第5天
处理单元				
三级	原水	140		
	臭氧催化出水	110	109	112
	生物滤池出水	98	96	96
四级	臭氧催化出水	78	72	76
	生物滤池出水	69	68	67

注：前2天为系统水置换及稳定期，每日取样两次，取平均值。
数据分析表明：（1）第三、四级组合工艺仍具进一步去除效果，单级去除率约为 30%，但单位 COD 降解成本更高；（2）四级处理后出水水质可达到目标要求，但四级运行总成本升至约 8.6 元 /m³，单位 COD 去除成本约 23.8 元 /kg COD；（3）处理后出水氨氮、总氮、总磷等指标均可达标。

5 结语

通过小试与中试探索，总结如下：（1）多级臭氧组合工艺可进一步提升对极难降解印染生化尾水的处理能力，

但其处理效率逐级下降，单位 COD 降解成本逐级升高；（2）针对本研究项目，四级组合工艺虽能达到目标水质，但运行成本已达较高水平，仍较原芬顿系统低约 30%，但其投资成本较高，单级臭氧组合工艺系统投资约 1000 元 /m³ · d；（3）推测在实际工程应用中，优化设计后，预计该工艺的实际运行成本将低于本中试系统。

尽管本中试系统条件有限，但仍有多方面改进空间。作者认为，多级臭氧组合工艺值得进一步研究，以期发展为污水处理降本增效的成熟工艺方案。

致谢：中试现场得到四川意龙科纺集团有限公司污水站站长甘世钦等的协助，在此表示感谢。

参考文献：

[1] 孙志超，郭洪涛，李大强. 臭氧催化氧化技术介绍及其在水处理中的应用[J]. 环境保护前沿，2023,13(4):866-871.

[2] 郭召海，刘文保，沈骏等. 臭氧 / 生物滤池组合工艺深度处理印染废水[J]. 中国给水排水，2009,25(13): 35-37.

[3] 郑垒，郑旭文，汪晓军等. 一体式臭氧催化氧化-曝气生物滤池深度处理印染废水[J]. 水处理技术，2025, 49(10):112-116.

[4] 魏健，何锦焱，宋永会等. 臭氧催化氧化-BAF 深度处理抗生素废水效能及微生物群落结构分析[J]. 环境科学学报，2020,40(6):2090-2100.

[5] 刘文佳，杨梦鑫，王亚静等. 硅铝基负载金属催化臭氧氧化焦化废水有机物效能对比.应用化学，2025, 42(3):330-344.

[6] 任腾飞，陶峰，任航等. 非均相臭氧催化剂活性位点调控及其催化氧化净水机制前沿进展. 水处理技术，2025,51(10):195-202.

[7] 郑垒，郑旭文，汪晓军. 一体式多级臭氧催化氧化-BAF 处理印染废水. 水处理技术，2024,50(9):108-112.

[8] 马国鑫，吴昌永. 分段投加臭氧强化催化氧化处理印染生化出水. 环境工程，2023,41(7):45-49.

作者简介：曾思贤（1982.07-），男，广东五华人，大学本科，环境工程工程师，研究方向：环境工程技术（工业废水废气污染治理工程技术）。