

综述与专论

染料废水处理技术研究进展

任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 杨珊珊

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 概述了染料废水处理的研究现状及最新研究进展。对物理法 (吸附法、膜分离法、磁分离法), 化学法 (电化学、光化学与光催化氧化法、Fenton 及类 Fenton 氧化法、臭氧氧化法), 生物法 (厌氧法、好氧法、厌氧-好氧联合法) 中各类新型材料、新型工艺进行了归纳, 并提出目前染料废水处理领域存在的问题, 针对问题对该行业的发展方向进行了展望。

关键词: 染料废水; 印染废水; 废水处理; 研究进展

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.01.011

中图分类号: X 788

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 01-0084-11

A review on treatment methods of dye wastewater

REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanqian, YANG Shanshan

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China)

Abstract: The current research status and progress of treatment methods for dye wastewater were reviewed. The treatment methods for dye wastewater mainly included: physical method (adsorption, membrane separation, and magnetic separation), chemical method (electrochemical process, photochemical and photocatalytic oxidation, Fenton and Fenton-like oxidation and ozone oxidation), biological method (anaerobic method, aerobic method, anaerobic-aerobic combination process). The kinds of new materials and new technology were summarized. The problems existing in the field of dye wastewater treatment were analyzed. Aiming at the problems, the development trends were prospected.

Key words: dye wastewater; textile wastewater; wastewater treatment; progress

引 言

2010 年我国染料产量达到 75.6 万吨, 占世界染料总产量的 60%, 居世界首位。同时, 染料行业也属高能耗、高污染产业。据测算^[1], 我国每生产 1 t 染料, 大约排放废水 744 m³。在生产和使用过程中约有 10%~20% 染料释放到水体中^[2]。按 2010 年我国染料生产总量计算, 将有 7.56~15.12

万吨染料随废水直接进入水体环境。

染料生产的基本原料为苯系、萘系、蒽醌、苯胺及联苯胺类化合物, 且在生产过程中多与金属、盐类等物质螯合, 造成了染料废水多为含盐、含氯化物或溴化物、微酸或微碱、含金属离子、含硫的高化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD), 高色度, “三致” 毒性的难降解有机废水^[3-4]。染料废水大量进入我国水体环境, 已成为

2012-08-01 收到初稿, 2012-11-07 收到修改稿。

联系人及第一作者: 任南琪 (1959-), 男, 长江学者特聘教授, 中国工程院院士。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51121062)。

Received date: 2012-08-01.

Corresponding author: Prof. REN Nanqi, rnq@hit.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51121062).

威胁我国水环境安全的重要因素之一。

本文概述了国内外在染料废水处理领域的研究进展，从物理法、化学法、生物法角度对新材料及新工艺进行了总结。

1 物理法

由于染料废水的五日生化需氧量（five day-biochemical oxygen demand, BOD₅）与化学需氧量-铬法（determination of COD by potassium dichromat, COD_{Cr}）的比值小于 0.4，生物降解性差，而废水中所含的盐分将进一步降低废水的可生物降解性^[5]，故物理法常常被作为染料废水的预处理方法，便于从废水中回收染料分子、降低盐及金属离子含量，提高其可生化性。用于染料废水处理领域的物理法包括：吸附法、膜分离技术及磁分离技术。

1.1 吸附法

吸附法是指用多孔固体（吸附剂）将流体（气体或液体）混合物中一种或多种组分积聚或凝缩在表面进而达到分离目的的方法。工业上使用较多的吸附剂是活性炭、离子交换树脂等，吸附特点和效果各有不同。近年来，各种吸附剂不断被引入染料废水处理的研究^[6]。

1.1.1 活性炭吸附 活性炭一般由木炭等含炭物质经高温炭化和活化而成，其表面及内部都有细孔，呈相互连通的网状空间结构，具有很大的比表面积。

活性炭的吸附作用主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是指由于活性炭内部分子在各个方向都承受着同等大小的力，而在表面的分子则受到不平衡的力，使得被吸附物质吸附在其表面上；化学吸附是指活性炭与被吸附物质发生化学反应而产生的吸附。通常情况下，活性炭吸附是物理吸附与化学吸附的综合作用。

近些年来，国内外对活性炭吸附处理染料废水的研究较多。

Arami 等^[7]对活性炭吸附模拟染料废水进行了研究。实验选取阴离子染料——直接蓝 78 和直接红 31 为模式污染物。考察了活性炭投加量，初始染料浓度及盐浓度对染料吸附性能的影响。实验结果表明，活性炭对于染料的吸附速率符合假二级动力学模型。在两种染料各自单独存在的一元体系和两种染料同时存在的二元体系中，吸附都遵循

Langmuir 模型；在一元体系中，活性炭对于直接蓝 78 和直接红 31 的吸附饱和量分别为 76.92 mg·g⁻¹ 和 111 mg·g⁻¹，在二元体系中吸附饱和量分别为 76.92 mg·g⁻¹ 和 125 mg·g⁻¹。

李欣珏等^[8]利用煤灰质炭、椰壳炭和竹炭 3 种炭型对印染废水生化单元出水进行了吸附实验研究。结果表明，煤灰质炭在 COD 去除、DOC（dissolved organic carbon，溶解性有机碳）去除和吸附量表征中性能最为优越。进一步考察活性炭对于印染废水生化单元出水物质中疏水酸、非疏水物质、弱疏水有机物和亲水有机物的比较性研究，结果表明，煤灰质活性炭吸附剂较易除去含不饱和键的有机物。此外，活性炭吸附能显著去除印染废水生化出水的生物毒性。这使得活性炭除了可作为染料废水处理工艺的预处理外，也能作为一种印染废水后处理和脱毒处理的技术应用。

1.1.2 矿物吸附 天然矿物如黏土、矿石等在全球储量丰富，应用前景广阔。常用作吸附剂的天然矿物主要有膨润土、蒙脱石、海泡石、海绵铁、凹凸棒石等（表 1）。由于各类矿石具有较高的吸附性能而被广泛地应用于印染废水的治理。

表 1 天然矿物简介^[6]

Table 1 Mineral material

矿物名称	矿物简介
膨润土	又称斑脱岩、膨土岩等，是以蒙脱石为主要成分的黏土岩——蒙脱石黏土岩
海泡石	一种富镁纤维状硅酸盐黏土矿物
海绵铁	在低于熔化温度下将铁矿石进行还原得到的产品，含有大量气孔，在显微镜下观察团形似海绵而得名
凹凸棒石	又名坡缕石或坡缕缢石，是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物

Vimonses 等^[9]研究比较了膨润土、高岭土及沸石对刚果红的吸附效果。研究考察了吸附剂的投加量、染料浓度、初始 pH 及反应温度对吸附过程的影响。结果表明，高岭土对染料的吸附等温曲线符合 Langmuir 等温模型，而高岭土和沸石则符合 Freundlich 模型。三种吸附剂对染料的吸附均遵循假二级吸附方程。粒子内部扩散研究表明，吸附速率不单由扩散步骤控制。进一步的热力学研究还表明，这三类矿物对于染料的吸附是放热的、自发的过程。钠基膨润土表现出了最好的吸附性能，高岭土次之。该研究为难降解染料的处理提供了更为经济的吸附剂选择。

Gao 等^[10]用海绵铁对还原性红 K-2BP 进行脱

色处理的研究。研究结果表明,脱色率随着海绵铁投加量的增多而增大,随着海绵铁粒径的增大和初始 pH 的增大而减小;在最优的反应条件下,染料的脱色率可达 90%。

研究者们对天然矿石的结构稍加改性,即可提高矿石材料对于染料废水处理的吸附性能。对天然矿物的改性成为新型吸附剂开发的研究热点。

谢治民等^[11]采用 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对海泡石原矿进行改性,制得高效 Fe-海泡石和 Al-海泡石复合吸附剂,研究了复合吸附剂对活性艳兰模拟染料废水的吸附性能。吸附处理 60 min 后模拟废水脱色率达 99%; 吸附容量为 $58.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与同条件下的活性炭及海泡石原矿相比,最高吸附容量分别提高了 3~4 倍和 9~10 倍。

裴祖楠等^[12]研究了活化凹凸棒石对阳离子染料的脱色作用,结果表明,活化凹凸棒石对阳离子染料废水脱色率和 COD 的去除率分别可以达到 87.5%~99.8% 和 45.4%~72.3%, 并且再生容易、价廉,适合作为一种预处理方法。

1.1.3 固体废弃物改性吸附 炉渣、煤渣、剩余污泥等固体废弃物成本低廉,并且长期堆置容易造成固废污染,对其进行利用,既可实现固废资源化,又能达到保护环境的目的^[6]。

崔龙哲等^[13]以城市污水处理厂的剩余污泥为原料,经过质子化处理制备成生物吸附剂,并利用其进行了活性红 4 (RR4) 和亚甲兰 (MB) 的吸附研究。溶液的 pH 值是影响吸附效果的一个重要因素,阴离子型的 RR4 在酸性条件下吸附量大,而阳离子型的 MB 则在中性和碱性条件下吸附量大。吸附 RR4 和 MB 的数据对 Langmuir 等温吸附式拟合良好,在 $\text{pH} = 2$ 条件下,生物吸附剂对 RR4 的最大吸附量 (q_m) 为 $(25.8 \pm 0.4) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $\text{pH} = 7$ 条件下,对 MB 的最大吸附量 (q_m) 为 $(161.2 \pm 10.0) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种生物吸附剂对染料的吸附以单分子层的化学吸附为主,功能团在不同的 pH 条件下呈现不同的电离性能并在吸附过程中发挥重要作用。

Visa 等^[14]使用改性的粉煤灰处理甲基橙和甲基蓝及含重金属铜、镍、镉的染料废水。Lin 等^[15]利用 H_2SO_4 对粉煤灰进行了处理,并将其用于甲基蓝的吸附实验研究。实验结果表明,经酸处理的粉煤灰比表面积增大,且吸附能力增强。进一步的动力学研究表明,粉煤灰对甲基蓝的吸附符合假一

级动力学方程;符合 Freundlich 等温曲线。热力学分析结果表明,粉煤灰对于甲基蓝的吸附是吸热的过程。

1.1.4 改性生物物质吸附剂吸附 生物物质吸附剂颗粒具有较大的比表面积和很强的吸附性,在印染废水处理方面可作为替代活性炭的廉价吸附剂。

李萍等^[16]利用青岛常用树种落叶作为吸附剂处理模拟染料废水亚甲基蓝,并进行最佳因素条件的探讨。结果表明处理初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液最佳工艺条件为: 1.5 g 中等粒径吸附剂, $\text{pH} = 7$, 恒温 25°C , 摇速 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 平衡时去除率达到 97.5%。吸附机理的研究表明,物理吸附中薄膜扩散和微孔扩散是决速步骤;化学吸附主要是基团质子化产生的静电反应和基团的化学黏合剂作用。该吸附剂在染料废水的处理中具有较好的应用前景。

彭娜等^[17]采用黄酒糟对模拟染料废水中的活性艳红和亚甲基蓝进行吸附。在染料初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 黄酒糟加入量 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间 2 h 的条件下,当活性艳红废水初始 pH 为 2.0~10.0 时,黄酒糟对活性艳红的吸附率为 94.0%~95.7%; 当亚甲基蓝废水初始 pH 为 11.0~12.0 时,黄酒糟对亚甲基蓝的吸附率约为 90.6%。动力学研究表明,黄酒糟对染料的吸附过程符合拟二级动力学方程,使用 Langmuir 和 Redlich-Peterson 吸附方程可较好地拟合黄酒糟对两种染料的吸附,活性艳红的饱和吸附量为 $41.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 亚甲基蓝的饱和吸附量为 $7.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Valeria 等^[18]选取 10 种代表染料,采用固定化的 3 种毛霉菌目的真菌对 10 种染料进行吸附性能研究。结果表明,这三种固定化的真菌生物物质吸附剂有较好的吸附性能。染料的脱色率可达 94%, COD 去除率可达 58%。进一步的毒性实验表明,这三种吸附剂均表现出了实际的脱毒效果。

1.2 膜分离技术

膜分离技术处理染料废水,主要是利用膜的选择性分离功能,对染料废水进行预处理。实现染料废水中染料分子与水分子的分离,达到染料分子和盐的回收及提高废水可生化性的效果。该过程仅是物理过程,并未破坏染料分子结构。

1.2.1 超滤和纳滤 由于印料废水水质复杂,含盐量高,处理印染废水的过程由膜污染导致的膜通量的快速衰减制约了膜分离技术的应用。故研究者

多采用纳滤-超滤结合的方法，用以处理印染废水。

丛伟等^[19]采用超滤/纳滤双膜集成工艺对印染废水二级生物法的处理出水进行深度处理，比较了 3 种不同材料和截留分子量的超滤膜作为纳滤预处理手段的效果。选用两种工业化应用的纳滤膜，研究压力、运行时间对两种膜分离性能的影响，并分析处理前后不同材料膜结构的变化情况。研究结果表明，超滤膜作为纳滤预处理的有效手段，能去除 90% 浊度和部分 COD；纳滤处理可以有效去除废水中的各种盐类、促使染料类物质回收。

Cheima 等^[20]也将超滤作为纳滤的前处理步骤，用于处理印染废水。实验结果表明，二次处理可增加膜通量。对于印染废水的色度截留率达到 95%，电导率和总溶解盐截留率约 80%，二价离子截留率超过了 95%。直接纳滤的实验结果表明，当体积减缩系数 (VRF) 未达到 1.35 时，膜通量保持不变。超滤与纳滤耦合的过程可以使膜通量保持在一个稳定的状态，而不发生膜污染。实验结果表明采用超滤过程预处理耦合纳滤工艺对印染废水进行处理，能够通过增加膜的运行时间的方式，提高印染废水的处理效率。

1.2.2 反渗透技术 反渗透膜对相对分子量 > 300 的电解质、非电解质都可有效除去。对相对分子量在 100~300 之间的去除率为 90% 以上。允许的操作 pH 值范围为 2~11。而染料废水中染料分子的相对分子量一般在 1000 左右，pH 值在 3~10 之间。因此理论上，反渗透膜对染料分子是可以截留的。运用反渗透技术处理染料废水在技术上是可行的。

范莉莉等^[21]采用一体式反渗透装置对富阳染色厂提供的染料废水进行实验研究。处理效果以 COD 去除率、电导率、色度 3 个指标评价。实验结果表明，运用反渗透处理染料废水，在 1.5 MPa 的操作压力下，出水电导率为 $23 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，COD 去除率达到 99.5%，色度由原水的 4500 倍降至 7 倍。

1.3 磁分离技术

磁分离技术是借助磁场力的作用，对不同磁性的物质进行分离的一种物理分离方法。利用磁分离技术处理废水主要是利用污染物的凝聚性和对污染物的加种性。凝聚性是指具有铁磁性或顺磁性的污染物在磁场作用下由于磁力作用凝聚成较大的粒子而从水中去除；加种性是借助外加磁性种子（磁

粉），以增强弱顺磁性或非磁性污染物的磁性而便于用于磁分离法除去。

印染废水中的污染物质主要是弱磁性或反磁性的染料和助剂等，它们不能被磁力直接分离，需向水中接种磁种，并投加混凝剂。同时，由于印染废水中存在大量水溶性污染物，直接加入磁种和混凝剂进行磁种混凝，难以使污染物与磁种形成含磁絮体，为此，首先须通过适当的技术改变染料废水中水溶性污染物的溶解特性，使其通过磁种混凝获得磁性，实现磁分离。

陈文松等^[22]采用低剂量 Fenton 氧化-磁种混凝-高梯度磁分离技术处理色度为 800 倍、COD 为 $565.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的印染废水。从处理效果看，磁粉加入量并非越多越好（磁粉加入量 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理效果最佳），当磁粉加入量达 $150 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，色度和 COD 去除率趋于平稳，色度、COD 的去除率分别达到 92.6% 和 79.5%，符合国家二级排放标准。低剂量的 Fenton 试剂能够降低水中有机物的水溶性，促进助凝。

铁磁性物质除可以加强混凝、助凝效果外，也是良好的吸附剂材料，且便于利用磁分离法对吸附剂进行分离，有利于有效回收和重复利用。

胡春光等^[23]以锰盐、铁盐为主要原料，按照不同的原料配比制备了几种磁性吸附剂，并就其对染料酸性红 B 的吸附性能进行了实验。实验考察了 Fe 含量及反应 pH 对吸附效果的影响：吸附剂配比中 Fe 的含量越高，吸附效果越好；吸附性能在酸性条件下表现良好，pH 升高吸附性能变差。实验结果表明这几种磁性吸附剂对于染料酸性红 B 有很强的吸附能力，吸附后可通过磁分离技术对吸附剂进行有效的回收。

南洋理工大学的 Chen 等^[24]制备出以 Fe_3O_4 为主体结构并含硝酸根的层状镁铝双氢氧化物 (LDH) 的胶体纳米复合晶体，并将其投入到刚果红的染料废水中。实验结果表明，该铁磁性胶体纳米复合晶体对染料的吸附性能优异且吸附反应速度快。在 5 min 内即可达到 96% 的饱和吸附量，吸附容量为 $505 \text{ mg 刚果红} \cdot (\text{g 胶体纳米复合晶体})^{-1}$ 。该磁种材料能够被外加磁场较快地分离。

超导高梯度磁分离技术是近年来新兴的磁分离技术。大阪大学的 Fang 等^[25]研究了两种含硫酸盐的铁磁粉末 (functional iron powder A and B) 在超导高梯度磁分离装置中对 6 种模拟染料废水（直

接红 80, 甲基橙, 苋菜红, 结晶紫, 甲基蓝和 Cibacron 亮黄 3G-P) 的去除效果。结果表明, 该 6 种染料均能被磁分离技术高效地从模拟废水中去除。研究还指出, 染料和铁磁性粉末之间主要是靠静电力的连接, 故反应与阴离子浓度 (该实验中表现为 SO_4^{2-}) 和溶液的 pH 值有关。

2 化学法

2.1 电化学法

电化学方法以往存在能耗大、成本高及电极存在析氧和析氢等副反应的缺点^[26]。近年来, 研究者们研制了许多新型电极材料, 在电氧化和电还原方面涌现出的新型高析氧过电位电极和高析氢过电位电极, 提高了处理效果, 也为染料废水的处理工艺提供了又一合理的选择。电化学方法从原理上可以分为电化学还原、电化学氧化、电凝聚电气浮等。

2.1.1 电化学还原法与电化学氧化法 电化学还原即通过阴极还原去除环境污染物的过程, 可分为直接电还原和间接电还原; 电化学氧化则是通过阳极或者阳极产生的强氧化物质 [超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2$), H_2O_2 , 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等] 对污染物进行去除的过程, 可分为直接电化学氧化法和间接电化学氧化法两种。电氧化过程中, 主要的副反应是水放电分解的阳极析氧; 电还原过程中, 主要的副反应是水放电分解的析氢反应。对于整个电化学系统而言, 电极材料是电化学水处理技术的核心^[27], 也是近年来应用于染料废水处理工艺研究的热点。

Ali 等^[28]采用碳海绵 (carbon sponge, CS) 为阴极材料, 对碱性蓝 3 废水进行处理。研究与传统的碳毡 (carbon felt, CF) 阴极相比, CS 阴极产生的过氧化氢的量是 CF 阴极的 3 倍。研究还考察了外加电流、电解液类型、氧气流速、pH 及温度对过氧化氢产生量的影响。结果表明, 当外加电流为 100 mA ($5.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时, 过氧化氢的产生量为最大。其中, 外加电流、氧气流速、pH 及温度对过氧化氢产生量影响显著。经过 8 h 处理, 碱性蓝 3 的 TOC 去除率为 91.6% (CS 阴极) 和 50.8% (CF 阴极)。CS 阴极的矿化电流效率是 CF 电极的 4 倍。

Zhou 等^[29]采用混合金属氧化物和硼掺杂电极对偶氮染料甲基橙进行了降解对比实验研究。实验

考察了电流密度、电解液类型、pH 及初始污染物浓度等对染料废水色度、COD 及 TOC 去除效果的影响。实验结果表明, 污染物在 2 种电极上的降解行为存在差异。硼掺杂电极较混合金属氧化物电极对染料废水有着更广的工艺适用范围。从经济的角度, 硼掺杂电极对染料矿化是更好的选择。

Yao 等^[30]采用 TiO_2 斜面薄膜光电催化 (PEC) 反应器用于处理染料废水。实验考察了 TiO_2 纳米管电极对染料罗明 B 废水的处理。并将 PEC 反应器与传统的光催化反应器的效能进行了比较性研究。同时比较了阳极化预处理的 TiO_2 纳米管电极与 TiO_2 溶胶-凝胶电极对罗明 B 的处理效果。结果表明, 处理 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗明 B 180 min 后, 经阳极化的 TiO_2 纳米管的处理效果比溶胶-凝胶 TiO_2 电极提高了 30%。进一步的研究表明, 斜面薄膜 PEC 反应器因传质效率的提高, 对染料废水的处理效果要好于 TiO_2 溶胶-凝胶电极。

Xu 等^[31]还开发出 TiO_2/Ti 转盘光电催化 (PEC) 反应器处理罗明 B 染料废水。高效薄膜 PEC 反应器, 圆盘上部为镀膜光阳极, 废水在电极表面形成一层薄膜, 暴露于空气中, 使用紫外线对废水进行辐射诱导, 其余部分浸没于水体中。盘电极以恒定的速度转动, 持续更新了光阳极表面的液膜, 提高了上部及水体中污染物的传质效率和降解。20~150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗明 B, 在 1 h 内, 色度脱除 27%~84%, TOC 的去除率为 7%~48%。转盘型光电催化反应器为染料废水处理提供了新的工艺选择。

2.1.2 电凝聚电气浮法 在外电压作用下, 利用可溶性阳极 (铁或铝) 产生大量阳离子, 对胶体废水进行凝聚, 同时在阴极上析出大量氢气微气泡, 与絮粒黏附在一起上浮。这种方法称为电凝聚电气浮^[26]。在水处理过程中气泡与悬浮颗粒接触可获得良好的黏附性能, 从而提高对于染料废水的处理效率。此外, 在电流的作用下, 废水中的部分染料可能直接被氧化为 CO_2 和 H_2O 。未被彻底氧化的有机物部分还可和悬浮固体颗粒被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附凝聚并在氢气和氧气带动下上浮分离。电凝聚气浮法处理废水是多种过程的协同作用^[32]。

Balla 等^[33]应用电凝聚电气浮工艺 (铝/铁电极) 对于合成染料及实际纺织废水进行处理。选取 3 种分散染料、3 种活性染料及这两大类染料的混

合物为目标污染物。研究表明, 对于分散染料, 铝电极的处理效果要好于铁电极; 而铁电极更适合处理还原性染料及混合合成染料。20 min 为最佳电解时间, 最佳电流密度为 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对于活性染料和混合染料废水, 处理的最适 $\text{pH}=7.5$, 分散染料为 6.2。电凝聚电气浮法对于三类模式污染物的脱色率均在 90% 以上。同时, Balla 等还对该工艺进行了能耗分析: 处理还原性染料、分散性染料及混合合成染料的能耗分别为 170、120、50 $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot (\text{kg dye})^{-1}$ 。

2.2 高级氧化法

高级氧化技术是近年来新兴起的水处理技术。由于该技术处理过程中, 可产生具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot \text{HO}$), 能使许多结构稳定甚至很难被微生物分解的有机分子, 转化为无毒无害的可生物降解的低分子物质, 反应最终产物大部分为二氧化碳、水和无机离子等, 并且无剩余污泥和浓缩物产生, 因此, 该技术近年来成为处理染料废水的研究热点^[34]。

2.2.1 光催化氧化法 光催化氧化技术是在光化学氧化的基础上发展起来的, 与光化学法相比, 有更强的氧化能力, 可使有机污染物更彻底地降解。近年来, 以 TiO_2 为催化剂的光催化氧化技术成为研究热点。光催化氧化技术常用的催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CdS 、 ZnS 、 SnO_2 和 Fe_3O_4 等^[35-39]。

Sun 等^[35]利用水热法合成微晶型 ZnO 作为光催化氧化剂, 对结晶紫、甲基紫及甲基蓝三种染料废水进行降解。75 min 后, 可使脱色率达 68.0%、99.0% 及 98.5%。TOC 去除率分别为 43.2%、59.4% 和 70.6%, 较商业 ZnO 的催化效果提高了 16%~22%。Aber 等^[36]采用紫外诱导-硫化锌纳米晶体 (UV- ZnS) 催化氧化法对酸性蓝 9 废水进行降解。实验考察了紫外线强度、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 及 IO_4^- 对光催化氧化过程的影响。实验结果表明, UV- ZnS 系统对酸性蓝 9 的处理效果随紫外线强度、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 及 IO_4^- 浓度的增加而增大。Joshi 等^[37]利用溶胶-凝胶法合成了纳米晶体 WO_3 , 以可见光诱导, 对甲基橙废水进行脱色实验。甲基橙废水在 4 h 后完全脱色。

Sema 等^[38]以水热法制备二氧化钛。在可见光的诱导下对刚果红废水进行降解研究。20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红废水在光照 30 min, 0.25% (质量) 纳米二氧化钛的系统中可轻松被降解。

Muhammad 等^[39]采用溶胶-凝胶法制备含 Cr^{3+} 的 Cr-TiO_2 催化剂。辅以紫外线诱导, 处理甲基蓝废水。实验结果表明, $\text{pH}=7$ 时, 70% 的甲基蓝可被降解, 反应符合假二级动力学方程。

2.2.2 Fenton 及类 Fenton 氧化法 Fenton 法以铁盐 (Fe^{2+} 或 Fe^{3+}) 为催化剂, 在 H_2O_2 存在下产生强氧化性的 $\cdot \text{HO}$, 对染料废水中的分子进行氧化, 反应在常温常压下即可进行。

Sun 等^[40]研究了过氧化氢浓度及与 Fe^{2+} 的比例、反应温度、溶液 pH 值、氯离子浓度及染料浓度对 Fenton 体系处理橙 G 的影响。实验结果表明, 初始 $\text{pH}=4.0$, H_2O_2 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 过氧化氢 : Fe^{2+} 为 286 : 1 时处理效果最好。60 min 内橙 G 的脱色率可达 94.6%。脱色过程符合二级动力学方程。

Fenton 法处理废水存在反应时间长, 试剂用量多, 过量 Fe^{2+} 将增大废水的 COD 产生二次污染等问题。研究者将紫外线、可见光等引入 Fenton 体系, 并采用其他过渡金属替代 Fe^{2+} , 这些方法可增强对有机物的氧化降解能力、减少试剂的用量, 从而降低处理成本, 被统称为类 Fenton 反应。

Hsieh 等^[41]研究了 Fenton 体系中过氧化氢/ Fe^{2+} 的比例、纳米态铁添加量、反应时间及初始 pH 值等因素对 COD 去除率和脱色效率的影响。在水溶性偶氮染料浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 60 min, 纳米态铁添加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 染料 : 过氧化氢 : Fe^{2+} 为 1 : 3.6 : 2.4 时, 脱色率和 COD 去除率分别为 99.91% 和 63.36%。

Kasiri 等^[42]利用 Fe-ZSM5 沸石为催化剂, 在紫外线和过氧化氢体系中对靛系染料酸性蓝 74 进行降解。该光-Fenton 体系在 120 min, 过氧化氢浓度 $21.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=5$ 的反应条件下, 酸性蓝 74 废水的 TOC 去除率为 57%。

2.2.3 臭氧氧化法及超声-臭氧联合法 O_3 因具有很强的氧化能力 (酸性溶液中氧化还原电位高达 2.07 V), 成为诸多难降解工业废水处理工艺的首选氧化剂。Khadhraoui 等^[43]在利用臭氧处理刚果红的研究中发现, 在氧化初期, 臭氧本身可以将刚果红完全氧化脱色, 且该实验结果符合假一级反应动力学模型。但单纯投加臭氧不能将刚果红彻底矿化, COD 去除率仅为 54%。单一运用 O_3 对染料

废水进行处理,表现出选择性氧化和处理不彻底等缺点。

为改进 O_3 氧化法,有研究者引入超声波技术,强化 O_3 氧化染料脱色及降解。借助超声波瞬间空化产生的高温、高压对染料进行脱色或彻底降解,成为一种可行的工艺选择。

He 等^[44]采用臭氧、超声及超声-臭氧联合技术对萘醌染料还原蓝 19 进行降解。实验结果表明超声-臭氧联合技术对废水的脱色效果好于其他两种方法。

Zhang 等^[45]利用 20 kHz 的超声与臭氧联合,对酸性橙 7 进行降解研究。实验考察了功率密度、气流速度、初始 pH、自由基清除剂及染料浓度等因素对脱色率的影响。实验结果表明,酸性橙 7 的脱色动力学符合假 0.5 级动力学方程。超声的热辐射作用对于促进酸性橙 7 的降解作用明显。

3 生物法

与能耗高、花费大的化学氧化法相比,生物处理方法因其经济性,为众多工业废水处理工艺所青睐。常用的生物处理方法主要包括厌氧生物降解和好氧生物降解。在染料废水处理方面,厌氧降解与好氧降解各有其针对性。

3.1 微生物处理法

近年来,微生物对于染料废水的降解研究主要集中在选育和培育出各种优良脱色菌株用于降解和吸附废水中的染料,及采用高效工程菌强化技术等。目前发现能降解染料的微生物种类很多,主要有真菌、细菌和藻类 3 类(表 2)。

表 2 微生物类群对染料废水的降解研究举例

Table 2 Examples for microbes applied in dye wastewater research

微生物类群	代表菌群(属)	作用机制举例	研究举例
真菌	白腐真菌	特殊酶系的存在(木质素过氧化物酶)	Eichlerova 等 ^[46] 利用 <i>Dichomitus squalen</i> 对三苯基甲烷类染料的降解
细菌	假单胞菌	还原酶系的存在	胡起靖等 ^[47] 利用嗜麦芽寡养单胞菌对结晶紫的脱色
藻类	小球藻	未经驯化:生物转化 驯化后:生物降解	Lim 等 ^[48] 利用小球藻 UMACC 001 对色派罗红 3BW 废水的降解

利用纯菌体系对染料废水的处理,与实际应用于染料废水的处理还有很大差距。常用于实际废水处理的生物工艺主要包括:好氧法、厌氧法及厌氧-好氧联合法。

3.2 好氧法

对于可生化性较高的染料废水采用好氧法处理 BOD_5 的去除率较高,去除率一般可达 80% 左右。而现代合成染料废水的可生化性差 ($BOD/COD < 0.2$),一般采用单纯的好氧法难以对 COD 和色度进行有效的去除。

近年来的研究主要将好氧处理与物化法、化学法等方法联用,以期在达标排放的前提下,使处理效率更高、效果更好、费用更低。

宓益磊等^[49]采用一种电场和生物耦合的新型技术处理酸性大红 GR 模拟废水,并与单纯电化学法和好氧生物法进行实验对照。结果表明:反应 6 h 后,电化学法、好氧生物法、电-好氧生物耦合技术对酸性大红 GR 的去除率分别为 15.7%、25.8% 和 71.2%,耦合技术能明显提高酸性大红 GR 的去除效果,起到强化生物处理的作用。在 15 mA 微电流条件下电-生物技术能克服 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸性大红 GR 对好氧生物处理的抑制作用,为高浓度难降解染料废水的生物强化处理提供了可能。

Liang 等^[50]采用好氧生物接触氧化与铁/炭微电解耦合工艺对偶氮染料茜素黄进行处理。实验结果表明,当水力停留时间为 6 h,回流比为 1 和 2 时,茜素黄最终出水降解率达 96.5%,总有机碳 (total organic carbon, TOC) 去除率分别为 69.86% 和 79.44%。铁/炭微电解对染料的去除起到了促进作用,也为染料废水的处理提供了一种新的方法和选择。

3.3 厌氧法

由于现代人工合成染料抗光解、抗氧化、抗生物降解的性质,使好氧处理(适于处理生化降解性好的废水)难以满足要求,而厌氧既能去除部分有机物,又能降解结构复杂的有机物,提高其可生化性。Brown 等^[51]早在 1983 年即通过对水溶性偶氮染料研究厌氧生物降解得出结论:厌氧过程对于脱色过程是非常重要的,尤其是最初的脱色过程。脱色反应是偶氮键的断裂。

Somasiri 等^[52]采用升流式厌氧污泥床 (UASB) 反应器对纺织废水进行脱色及还原性 COD 去除的研究。结果表明,UASB 反应器能够

去除超过 90% 的还原型 COD，超过 92% 的色度被脱除。球菌在处理过程中占主导地位。

单纯的厌氧过程对染料废水色度的脱除效果显著；而厌氧过程后，染料多被还原为胺类化合物，胺类对于微生物的毒害作用较大，且废水中有机物也得不到彻底的去除，出水 COD 较大。

3.4 厌氧-好氧联合法

前人研究表明，染料废水的脱色发生在厌氧阶段，水解酸化的过程即为厌氧微生物利用偶氮还原酶将偶氮键还原为胺的过程，但此过程并不涉及芳环的裂解，所以此阶段染料废水的 COD 去除率不高。而好氧阶段则是微生物将有机物质继续氧化，最终开环矿化为 CO_2 ，该过程 COD 大幅下降。因此，强化的厌氧/好氧组合式工艺，可以实现对污染物的最终矿化，从而实现脱毒处理，并达到污染物去除的目的。承担着使污染物矿化、脱毒、降低成本的处理角色。

Kulla 等^[53]对几种纺织染料废水对比了其厌氧+好氧预处理与单独的好氧处理，发现偶氮染料的脱色主要发生在厌氧段，而进一步降解主要发生在好氧段，厌氧处理增加了好氧段的可生物降解性。

Isik 等^[54]采用连续流式厌氧-好氧反应器对模拟混合染料废水（还原黑 5、直接红 28、直接黑 38、直接棕 2、直接黄 12 及可溶性淀粉、羧甲基纤维素葡萄糖等）进行处理。厌氧停留时间为 19.17 d，好氧段停留 1.22 d 时，COD 去除率达 91%~97%，色度去除率为 84%~91%。色度的脱除在厌氧段所需时间较短，而中间产物的开环过程和代谢产物的积累使得整个厌氧段的时间加长。好氧段对于总芳香胺的去除较为有效，对于色度的去除效果较为微弱。

虽然厌氧-好氧法处理染料废水是经济的，但生物法处理耗时长，对于来水水质的适应性不强。近年来，研究者开发出物化法（主要是高级氧化法）与生化法联合技术，联合技术既节约了氧化剂又降低了生化单元的处理负担，提高了出水水质。

郑慧等^[55]利用厌氧光生物转盘-好氧移动床膜生物反应器处理偶氮染料废水，探讨了染料浓度、光照时间、供氧条件、硫酸盐浓度 4 个操作条件对组合工艺处理效果的影响。实验结果表明，厌氧光生物转盘对染料废水的脱色和 COD 去除起主要作用，当光生物转盘连续光照时间为 $12 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$ ，废水中染料质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，HRT 为 5

h 时，光生物转盘的脱色率达 90% 左右，COD 去除率达 70% 左右。经过后续好氧移动床处理，厌氧出水中的有毒芳香化合物得到有效降解，系统总 COD 去除率达 90% 以上。

Moosvi 等^[56]采用絮凝-厌氧生物膜-序批式好氧一体化反应器，对印染、纺织、制药混合废水进行处理。当絮凝剂氯化铁和石灰的投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，原水色度去除率为 74%，提高了废水的可生化性。厌氧单元采用菌团 DMAB 与牛粪悬浊液共同挂膜，好氧单元中起主要作用的为假单胞菌。厌氧段生成的芳香胺类在好氧段基本被完全脱除。

赵伟荣等^[57]以 COD_{Cr} 去除率、B/C、臭氧消耗系数、臭氧消耗量等项目指标考察了臭氧与生化组合处理印染废水的工艺。“生化+物化+ O_3 ”法处理出水的 COD_{Cr} 、色度指标可满足《纺织染整工业水排放物排放标准》（GB 4287—92）的一级排放要求，而“ O_3 +生化+物化”法处理出水的 COD_{Cr} 不能达标排放。采用“生化+物化+ O_3 ”的工艺顺序，既可以提高出水水质，也可以降低臭氧消耗量。由此可见，物化与生化联合方法处理印染废水的工艺顺序，对于处理效果和氧化剂消耗量等均有较大影响。

Turan-Ertas^[58]研究了活性污泥法+ O_3 氧化+化学混凝工艺对棉纺合成过程废水的处理效果。结果表明，当臭氧投加量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，向工艺中投加各类混凝剂（明矾、 FeCl_3 及 FeSO_4 ），色度的去除率保持在 78%~100%。当采用 O_3 +化学沉淀工艺时，系统 COD 的去除率在 59%~61%；而采用 O_3 +活性污泥联合工艺，COD 去除率可达 62%~82%。研究表明，物化+生化法对纺织印染废水的处理效果好于单纯物化法（化学氧化+混凝沉淀）。

Dunja 等^[59]比较了人工湿地预处理结合光催化氧化（光催化臭氧氧化）及单独光催化氧化过程对三种染料（两种偶氮染料、一种蒽醌类染料）废水的处理效果。结果表明，人工湿地预处理联合光催化氧化过程，提高了脱色作用的速率，也使得 COD 的去除效率达到 45%，大大高于单纯采用光催化氧化工艺。该技术也为染料废水处理工艺提供了新的选择。

4 存在问题及展望

多年来，研究者采用了多种工艺对染料废水进

表 3 各类染料废水处理技术及工艺特点

Table 3 Treatment methods for dye wastewater and their technology characteristics

处理技术	优势	适用范围	存在问题
化学法 电化学法	电化学氧化及电 化学还原	除阳离子染料以外的 染料	单位电耗、铁耗大,成本过高;电极材 料的制备过程复杂
	电凝聚电气浮法	分散染料、还原染料、 硫化染料	对亲水性染料脱色能力低,COD去除 效率低,产生化学污泥,二次污染
高级氧化法	光催化氧化法		催化剂价格昂贵及回用问题,光能利 用率低,反应器复杂
	Fenton 及类 Fen- ton 氧化法		工艺条件苛刻,运转费用高,产生剩余 污泥较多
	O ₃ 氧化	直接染料、酸性染料、 碱性染料、活性染料	成本高,COD去除率不理想
物理法 吸附法	废物利用,操作简单	水溶性染料、阳离子 染料	吸附剂再生性差,吸附量不大
	膜技术	分散染料	膜堵塞问题严重,费用高昂
生物法 好氧法	脱色效果明显 经济性好		处理时间长,效果不稳定,抗冲击能 力差
	厌氧法		产生大量苯胺,出水生物毒性加大
	厌氧/好氧法	COD去除率高,经济性好	抗冲击能力差,适应性差,反应时间 过长

行处理研究。但每种处理工艺各有其优缺点和适用范围,如表3所示。

目前,染料工业废水处理的突出问题可归结如下。

(1) 色度的脱除和复杂难降解有机物的矿化存在技术困难和理论黑箱:根据 Wiff 氏提出的发色基团理论,要去除染料废水的色度,关键的步骤在于破坏其发色基团的结构;而提高印染废水的可生化性,降低其 COD 值,则要依靠芳香环的裂解。然而,何种处理技术能够同时解决色度脱除和难降解物质矿化的技术难题;在处理过程中,各类污染物又遵循哪种降解(氧化?还原?)的规律,是亟待解决的理论问题。

(2) 废水排放量巨大,威胁水环境安全:高毒性废水进入水体环境,在水生生物体内富集;经处理染料废水降解产物可能比母体化合物更具生物毒性,染料废水处理究竟应将产物控制在何种状态,也是研究者面临的理论困境。

(3) 经济发展水平制约处理技术的推广:从国家发展程度上看,我国尚属发展中国家,染料废水处理的经济性也制约着目前现有染料废水处理技术的推广,亟待提出经济性好的染料废水处理工艺。

(4) 研究者多关注于将各类处理工艺与污染物组合随机组合,研究缺乏面向污染物分类的系统性工艺研究;即使有研究者关注到按照染料结构开发处理技术,也忽略了从三大类应用最广泛的染料

(偶氮染料、蒽醌染料及三苯基甲烷类染料)横向加以比较的研究思路。可见,欲实现染料废水的脱色和矿化高效处理,需从染料的微观结构入手,对其降解机制进行分析,并开发出针对性较好的染料废水处理技术。

References

- [1] Yang Qingxiang (杨清香), Jia Zhenjie (贾振杰), Yang Min (杨敏). Microbial decolorization of dye containing wastewater [J]. *Microbiology* (微生物学通报), 2006 (4): 144-148
- [2] Wang Yizhong (王怡中), Chen Meixue (陈梅雪), Hu Chun (胡春). A study of dye degradation in the combination process of photocatalytic oxidation with biochemical oxidation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2000 (6): 772-775
- [3] Liu Yan (刘琰). Degradation of dye wastewater by catalytic wet oxidation under room temperature and atmospheric pressure [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006
- [4] Li Hongya (李红亚). Catalytic wet peroxide oxidation with hydrogen peroxide treatment of simulated dye wastewater [D]. Xi'an: Northwest University, 2008
- [5] Feng Lianna (冯连娜). The application of membrane technology in printing and dyeing wastewater treatment [J]. *Guangxi Textile Technology* (广西纺织科技), 2010 (1): 59-60, 68
- [6] Meng Fanping (孟范平), Yi Huaichang (易怀昌). Application of different adsorbents on dyeing wastewater treatment [J]. *Materials Review* (材料导报), 2009 (13): 69-73
- [7] Mahmoodi N M, Salehi R, Arami M. Binary system dye

- removal from colored textile wastewater using activated carbon: kinetic and isotherm studies [J]. *Desalination*, 2011, **272** (1/2/3): 187-195
- [8] Li Xinjue (李欣珏), Qian Feiyue (钱飞跃), Li Mu (李暮). The adsorption removal effect of activated carbon to different types of organic compounds in dyeing wastewater after biochemical treatment [J]. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2012 (3): 396-397
- [9] Vimonses V, Lei S, Jin B. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, **148** (2/3): 354-364
- [10] Mengchun G, Yanxia S, Lijuan Y. Decolorization of reactive red K-2BP wastewater with sponge iron//2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering [C]. Beijing: IEEE Computer Society, 2009: 1-4
- [11] Xie Zhimin (谢治民), Chen Zhen (陈镇), Dai Youzhi (戴友芝). Preparation of sepiolite complex sorbent and its treatment properties for dyeing wastewater [J]. *Environmental Science & Technology* (环境科学与技术), 2009 (2): 130-133
- [12] Qiu Zunan (裘祖楠), Weng Xingshang (翁行尚), Li Yong (李勇). Decolorization of cationic dyestuffs by activated attapulgite and its application [J]. *China Environmental Science* (中国环境科学), 1997 (4): 86-89
- [13] Cui Longzhe (崔龙哲), Wu Guiping (吴桂萍), Deng Kejian (邓克俭). Adsorption performance and mechanism of binding of dye by protonated coke waste [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007 (5): 1290-1295
- [14] Visa M, Andronic L, Lucaci D. Concurrent dyes adsorption and photo-degradation on fly ash based substrates [J]. *Adsorption*, 2011, **17** (1): 101-108
- [15] Lin J X, Zhan S L, Fang M H. Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash [J]. *J. Environ. Manage.*, 2008, **87** (1): 193-200
- [16] Li Ping (李萍), Gong Lei (宫磊). Adsorption treatment of dyeing wastewater using fallen leaves as adsorbent [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition* (青岛科技大学学报: 自然科学版), 2012 (1): 62-67
- [17] Peng Na (彭娜), Wang Kaifeng (王开峰), Tu Changqing (涂常青). Adsorption capability of rice wine lees to reactive brilliant red and methylene blue [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry* (化工环保), 2011 (5): 464-468
- [18] Prigione V, Tigini V, Pezzella C. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption [J]. *Water Res.*, 2008, **42** (12): 2911-2920
- [19] Cong Wei (丛伟), Xiang Hai (项海), Zhang Guoliang (张国亮). Dyeing wastewater treatment and reutilization through ultrafiltration and nanofiltration integrated membrane processes [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2008 (10): 75-78
- [20] Fersi C, Dhabbi M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse [J]. *Desalination*, 2008, **222** (1/2/3): 263-271
- [21] Fan Lili (范莉莉), Lu Renwu (陆人武), Chen Weipeng (陈炜鹏). Test study of dyeing wastewater treatment by reverse osmosis technology [J]. *Environmental Science and Technology* (环境科技), 2009 (S1): 19-20, 29
- [22] Chen Wensong (陈文松), Wei Chaohai (韦朝海). Treatment of printing and dyeing wastewater by magnetic seed coagulation-high gradient magnetic separation [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2006 (11): 58-60, 65
- [23] Hu Chunguang (胡春光), Xin Wei (辛伟), Li Junliang (李俊良). Study on the performance of the Fe-Mn complex oxides adsorbing Acid Red B in the sulphonazo dyestuffs [J]. *Science Technology and Engineering* (科学技术与工程), 2009 (10): 2692-2697
- [24] Chen C, Gunawan P, Xu R. Self-assembled Fe₃O₄-layered double hydroxide colloidal nanohybrids with excellent performance for treatment of organic dyes in water [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21** (4): 1218-1225
- [25] Fang M, Mishima F, Akiyama Y. Fundamental study on magnetic separation of organic dyes in wastewater [J]. *Physica C*, 2010, **470** (20): 1827-1830
- [26] Wang Aimin (王爱民), Yang Lihong (杨立红), Zhang Sujuan (张素娟). Status quo and progress on treating wastewater containing dyestuff by electrochemical method [J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2001 (8): 4-7
- [27] Fan Li (范丽). Electrochemical behaviour of dyes on platinum and activated carbon fiber electrodes [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006
- [28] Ozcan A, Sahin Y, Koparal A S. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **616** (1/2): 71-78
- [29] Zhou M, Sarkka H, Sillanpaa M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **78** (3): 290-297
- [30] Yao Y, Li K, Chen S. Decolorization of Rhodamine B in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO₂ nanotubes electrode [J]. *Chem. Eng. J.*, 2012, **187**: 29-35
- [31] Xu Y, He Y, Cao X. TiO₂/Ti rotating disk photoelectrocatalytic (PEC) reactor: a combination of highly effective thin-film PEC and conventional PEC processes on a single electrode [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42** (7): 2612-2617
- [32] Gan Li (甘莉), Gan Guangfeng (甘光奉). New progress of electroflocculation technique for water treatment [J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2002 (5): 5-7
- [33] Balla W, Essadki A H, Gourich B. Electrocoagulation/electrofloatation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **184** (1/2/3): 710-716
- [34] Zhang Xuan (张旋), Wang Qishan (王启山). Application

- of advanced oxidation technologies in wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment* (水处理技术), 2009 (3): 18-22
- [35] Sun J H, Dong S Y, Wang Y K. Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst [J]. *J. Hazard Mater.*, 2009, **172** (2/3): 1520-1526
- [36] Aber S, Mehrizade H, Khataee A R. Preparation of ZnS nanocrystal and investigation of its photocatalytic activity in removal of CI acid blue 9 from contaminated water [J]. *Desalin. Water Treat.*, 2011, **28** (1/2/3): 92-96
- [37] Joshi U A, Darwent J R, Yiu H H P. The effect of platinum on the performance of WO₃ nanocrystal photocatalysts for the oxidation of methyl orange and *iso*-propanol [J]. *J. Chem. Technol. Biot.*, 2011, **86** (8): 1018-1023
- [38] Erdemoglu S, Aksu S K, Sayilkan F. Photocatalytic degradation of Congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS [J]. *J. Hazard Mater.*, 2008, **155** (3): 469-476
- [39] Rauf M A, Meetani M A, Khaleel A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS [J]. *Chem. Eng. J.*, 2010, **157** (2/3): 373-378
- [40] Sun S P, Li C J, Sun J H. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study [J]. *J. Hazard Mater.*, 2009, **161** (2/3): 1052-1057
- [41] Hsieh L L, Kang H J, Shyu H L. Optimal degradation of dye wastewater by ultrasound/Fenton method in the presence of nanoscale iron [J]. *Water Sci. Technol.*, 2009, **60** (5): 1295-1301
- [42] Kasiri M B, Aleboye H, Aleboye A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2008, **84** (1/2): 9-15
- [43] Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse [J]. *J. Hazard Mater.*, 2009, **161** (2/3): 974-981
- [44] He Z, Lin L, Song S. Mineralization of CI Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: performance optimization and degradation mechanism [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **62** (2): 376-381
- [45] Zhang H, Lü Y, Liu F. Degradation of CI Acid Orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, **138** (1/2/3): 231-238
- [46] Eichlerova I, Homolka L, Nerud F. Synthetic dye decolorization capacity of white rot fungus *Dichomitus squalens* [J]. *Bioresource Technol.*, 2006, **97** (16): 2153-2159
- [47] Hu Qijing (胡起靖), Lin Yuman (林玉满), Gan Li (甘莉). Study on decolorization conditions for crystal violet by a stenotrophomonas maltophilia [J]. *Journal of Fujian Normal University: Natural Science Edition* (福建师范大学学报: 自然科学版), 2008 (2): 75-79
- [48] Lim S L, Chu W L, Phang S M. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater [J]. *Bioresource Technol.*, 2010, **101** (19): 7314-7322
- [49] Mi Yilei (宓益磊), Fan Jinhong (樊金红), Ma Luming (马鲁铭). Research on removal of azo dye by bioelectrochemical technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* (环境工程学报), 2009 (8): 1457-1461
- [50] Liang B, Yao Q, Cheng H. Enhanced degradation of azo dye alizarin yellow R in a combined process of iron-carbon microelectrolysis and aerobic bio-contact oxidation [J]. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2012, **19** (5): 1385-1391
- [51] Brown D, Laboureur P. The degradation of dyestuffs (1): Primary biodegradation under anaerobic conditions [J]. *Chemosphere*, 1983, **12** (3): 397-404
- [52] Somasiri W, Li X F, Ruan W Q. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater [J]. *Bioresource Technol.*, 2008, **99** (9): 3692-3699
- [53] Kulla H G, Klausener F, Meyer U. Interference of aromatic sulfo groups in the microbial-degradation of the azo dyes orange-I and orange-II [J]. *Arch. Microbiol.*, 1983, **135** (1): 1-7
- [54] Isik M, Sponza D T. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **60** (1): 64-72
- [55] Zheng Hui (郑慧), Wang Xingzu (王兴祖), Sun Dezhi (孙德智). Anaerobic photo-rotating biological contactor/aerobic biofilm for the treatment of azo dye wastewater [J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2009 (1): 49-52
- [56] Moosvi S, Madamwar D. An integrated process for the treatment of CETP wastewater using coagulation, anaerobic and aerobic process [J]. *Bioresource Technol.*, 2007, **98** (17): 3384-3392
- [57] Zhao Weirong (赵伟荣), Zhou Weiming (周威明), Liu Wansheng (刘万生), Wu Zhongbiao (吴忠标). Treatment of dyeing wastewater by hybrid processes of biological oxidation and ozonation [J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2006 (5): 75-78
- [58] Turan-Ertas T. Biological and physical-chemical treatment of textile dyeing wastewater for color and COD removal [J]. *Ozone-Sci. Eng.*, 2001, **23** (3): 199-206
- [59] Mahne D, Stangar U L, Trebse P, Bulc T G. TiO₂-based photocatalytic treatment of raw and constructed-wetland pretreated textile wastewater [J]. *Int. J. Photoenergy*, 2012, <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/725692/>