

高级氧化技术治理含氮染料废水的研究进展

罗莹, 陈继学, 刘有智

(超重力化工过程山西省重点实验室, 山西太原 030051)

摘要: 染料废水是目前难治理的工业废水之一, 高级氧化技术被认为是处理工业染料废水中难降解污染物的有效途径。本文归纳了高级氧化技术的类型, 阐述了高级氧化技术降解染料废水的影响因素, 列举了高级氧化技术对几种含氮化合物的降解效果; 为可能应用于染料废水治理过程中的环保技术提供参考价值。

关键词: 高级氧化; 含氮有机物; 染料废水; 降解; 氧化

中图分类号: X592

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022.02.015

Review on degradation of nitrogen-containing dyeing wastewater using advanced oxidation processes

LUO Ying, CHEN Jixue, LIU Youzhi

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-Oriented Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

Abstract: At present, dyeing wastewater was one of industrial wastewater to be treated difficultly. The advanced oxidation processes could effectively process the high content of refractory pollutants of industrial dyeing wastewater. This paper summarized the types of advanced oxidation processes and expounded the factors affecting the degradation of the wastewater. The degradation effect of several important N-containing compounds from dyeing wastewater by advanced oxidation processes was proposed. The paper could provide a reference for the environmental technologies on dyeing wastewater treatment.

Keywords: advanced oxidation; nitrogen-containing organics; dyeing wastewater; degradation; oxidization

CLC number: X592

作为全球最大的染料生产国,我国众多染料生产及相关化工企业产生的染料废水已经成为公认的主要工业污染源之一。据 2019 年中国环境统计年报报道,42 个行业全年处理工业废水总计 274.9 亿吨,其中纺织业和造纸业产生的染料废水总量占比为 12.9%,约为 35.46 亿 t^[1-2]。工业生产过程中的含氮染料具有抗氧化降解、裂解后易产生致癌芳香胺等特点^[3],传统的化学氧化技术对染料废水中有机污染物的降解能力已难以满足工业处理需求,因此开发高效、经济、节能的工业染料废水处理技术势在必行。

20 世纪 80 年代逐渐发展起来的高级氧化技术(AOPs),它以产生具有强氧化性的活性氧化物种为特点,其中以羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为代表^[4]。这些活性氧化物种通过电子转移、亲电加成或取代等化学

反应裂解有机官能团内部的化学键,将难降解的有机物转化为低毒或无毒的物质,实现对有机污染物的无害化处。因此,高级氧化技术被认为是处理工业染料废水中难降解污染物的有效途径,在染料废水处理方面的高效性逐渐成为研究热点。

本文以罗丹明 B、罗丹明 6G、橙黄 G、直接红 81、酸性黄 23 和活性蓝 13 等含氮染料为例,讨论高级氧化技术臭氧(O_3)、芬顿(Fenton)、光催化(UV)、超声(US)、水力空化(HC)、过硫酸盐(PS)和超重力(RPB)等对上述目标污染物的降解效果,为可能应用于工业染料废水治理的环保技术提供参考价值。

1 臭氧、过氧化氢、芬顿和光催化技术

学者们一致认为羟基自由基与大多数染料发

收稿日期: 2021-12-03

基金项目: 山西省留学人员科技活动择优资助项目(20200004)

作者简介: 罗莹(1972-),女,博士研究生、副教授。研究方向:工业有机废水治理。E-mail: yingluozbxdx@163.com

引用格式: 罗莹,陈继学,刘有智.高级氧化技术治理含氮染料废水的研究进展[J].环境保护科学,2022,48(2):73-77.

生化学反应时速率常数非常高^[5]。WANG et al^[6]提出臭氧和过氧化氢产生了氧自由基和羟基自由基,并且能将偶氮染料中的-N=N-裂解成更小或非发色基团。

pH 值在臭氧降解印染废水的过程中至关重要。酸性环境不利于臭氧降解有机物的过程;当 pH 值>8.5 时,染料对 pH 值高度敏感且不易降解。早期的报道认为臭氧能使染料分子的芳香环开环^[7],受 pH 值变化的影响,氧化机制从臭氧的直接攻击转变为多个活性氧化物种的间接攻击,形成了复杂的链式反应机制^[5]。臭氧技术的缺陷在于染料化合物极大地缩短了臭氧的半衰期,水体中 pH 值的波动和其他无机盐也很大程度地影响了臭氧技术的稳定性^[8]。芬顿工艺降解印染废水的技术缺陷在于催化剂的絮凝产生了铁污泥^[9],相比之下,光催化和过氧化氢氧化过程中因“零污泥”而更有技术优势^[10]。

2 超声技术

单一使用超声工艺的优点是去除有机物时既不需要添加氧化剂,也不要求调整 pH 值。最早的时候,GOGATE et al^[11]采用 18 个 50W 不同频率的换能器降解染料罗丹明 B,但是染料降解率仅有 7%;WANG et al^[12]发现在 pH 值为中性时,活性艳红降解率已经达到 24%、甲基紫降解率为 80%^[13]。

超声工艺过程中添加氧化剂可形成协同效应、提升氧化性能。据 HARICHANDRAN 和 PRASAD^[14]报道在 pH 值为 3 时,超声与臭氧和芬顿耦合后将直接红色染料的降解率上升到 100%。类似地,ZHANG et al^[15]在 pH 值为 3 时,采用超声联合芬顿降解了>99% 的酸性橙 7。在超声工艺过程中添加无机盐有助于降解染料,MEROUANI et al^[16]添加了少量的碳酸盐、碳酸氢盐和硫酸钠氧化罗丹明 B,在 25~30 min 内降解了大约 100% 的染料。

降解染料的氧化过程中 pH 值至关重要。大多数报道表明酸性 pH 值对降解罗丹明 B 有利,SIDDIQUE et al^[17]也表明酸性 pH 值有利于降解活性蓝;BOKHALE et al^[18]在碱性 pH 值为 12.5 时,罗丹明 6G 的降解率仅为 50%~70%;这是因为酸性环境通过质子化作用提高了反应速率,强化了分子的疏水性质,加大了在气液界面处污染物与活性氧化物种有最高浓度接触的可能性,有益于降解染料。INCE et al^[19]认为在碱性 pH 值下,碳酸根等阴

离子消耗了羟基自由基,与染料分子发生了竞争,从而抑制了染料降解。

3 水力空化技术

与超声工艺类似,单一水力空化技术对染料降解率大约在 25%~60% 之间;水力空化与其他高级氧化技术耦合后对各种染料的降解性能均有显著提高。添加一定浓度的过氧化氢或芬顿试剂后,MISHRA et al^[20]证实罗丹明 B 染料降解率达到 99.9%;添加过氧化氢后,WANG et al^[21]发现橙黄 G 的降解率从 26% 提高至 99.5%,SAHARAN et al^[22]报道 72% 的酸性红 88 染料发生了降解;添加臭氧后,RAJORIYA et al^[23]表明活性蓝染料的降解率为 72%。

降解染料过程中 pH 值是影响效率的一个关键因素。多数研究认为在酸性 pH 值条件下才能取得>90% 的降解率,pH 值为 2~3 比 5~8 更有利于染料降解^[12];RAJORIYA et al^[24]发现在碱性条件下水力空化与氧化剂耦合后仅降解了 40%~70% 的罗丹明 B。

4 超重力技术

超重力技术是一项发轫于上个世纪末的化工过程强化技术。超重力与臭氧耦合后显著提升氧化性能,最好的降解效果罗丹明 B 达到 94%^[25],活性红 120 和酸性红 299 均为 93%^[26],酸性黄 23 降解了 84%^[27],靛蓝胭脂红氧化了 72.8%^[28],酸性红 B 最低为 72%^[29]。在超重力与臭氧耦合的基础上分别加入以下试剂,加入 Fe(II)后,甲基橙的脱色率达到 73.3%^[30],酸性红 B 脱色率上升到 80%^[29];加入过氧化氢降解染料时,酸性红 B 的脱色率仅 77%^[27];加入芬顿试剂后,酸性红 B 的脱色率增大到 92%^[29],酸性黄 23 达到 94%^[27];加入过硫酸盐+Fe(II)后,甲基橙的脱色率提高到 83.4%^[30];加入光催化和纳米 TiO₂ 颗粒后,酸性黄 23 达到 100%^[27]。在超重力中加入过硫酸盐和 Fe(II)后,甲基橙的脱色率提升到 90%^[30];继续加入过氧化氢,酸性黄 23 的脱色率增大到 95%。大多数研究认为超重力强化了液-液或液-固之间传质促进生成了更多的活性氧化物种。

实际废水中存在的其他物质的竞争作用对染料降解有显著影响。采用超重力-臭氧工艺处理活

性红 120 和酸性红 299 溶液,这两种染料的模拟溶液降解率在 2 min 之内均可达到 100%,而主要由这两种染料组成的实际印染废水在处理 30 min 后降解率为 93%^[26]。文献中报道的超重力降解效果基本上在 20 min 内完成,这就极大地降低了染料废水的处理成本。

5 高级氧化技术耦合治理染料废水

采用不同外场与反应介质耦合的高级氧化技术降解部分染料废水的技术参数,见表 1。

表 1 高级氧化技术(臭氧、芬顿、超声、水力空化、光催化、过硫酸盐和超重力等)降解部分染料

染料	高级氧化技术	降解率 /%	时间 /min	初始浓度 /mg·L ⁻¹
橙黄 G ^[31]	HC	25.6	120	20
	HC+H ₂ O ₂	99.5	120	20
	HC+Fenton	99.8	120	20
活性大红 ^[12]	US	24	240	10
	US+Fenton	-	240	10
活性红 120 ^[32]	HC	28	180	45.5
	HC+H ₂ O ₂	60	180	45.5
甲基紫 ^[13]	US	80	120	5
	ZnO PC	70.4	210	20
酸性红 14 ^[33,34]	ZnO PC+H ₂ O ₂	90	210	20
	UV/TiO ₂	90	150	20
酸性黄 23 ^[35]	光Fenton	99	60	40
	Fenton	73	60	40
	O ₃ +US	100	6	100
	US+Fenton	99	75	50
	US+Fenton	99	30	80
活性蓝 13	HC	19	120	150
	HC+O ₃	72	120	150
	HC+H ₂ O ₂	25	120	150
	US+Fenton	75	30	25
活性蓝 19 ^[17]	HX	35	120	40
	HC+H ₂ O ₂	72	120	40
酸性红 88	HC+Fe-TiO ₂	35	120	40
	HC	60	120	10
	HC+H ₂ O ₂	99.9	120	10
	HC+Fenton	99.9	45	10
	HC+CCl ₄	82	120	10
	HC	32	120	10
	HC+H ₂ O ₂	53	120	10
	HC+H ₂ O ₂	53	120	10

续表 1

染料	高级氧化技术	降解率 /%	时间 /min	初始浓度 /mg·L ⁻¹
罗丹明 B ^{[[11,16,36-41]]}	O ₃	41	120	10
	HC+O ₃	73	120	10
	US	7	30	4.5×10 ⁻³
	US+碳酸氢盐	99.9	50	0.5
	US+碳酸盐	99.9	30	0.5
	US+碳酸氢盐+硫酸钠	100	25	0.5
	US	99	140	5
	US+Fe	-	140	5
	US+Fe (II)	-	140	5
	US+Fe (III)	-	140	5
	US+CCl ₄	100	5	5
	US+H ₂ O ₂	-	140	5
	US+叔丁醇	-	140	5
	US+硫酸钠	-	140	5
	US (涡流分散)	98	60	10
罗丹明 6G ^[18]	O ₃	92.15	15	100
	UV+O ₃	97.8	15	100
	US+O ₃	94	15	100
	TiO ₂ PC (TiO ₂ 包覆 SiO ₂)	98	240	4.79
	Fenton	100	30	47.9
	光-Co-TiO ₂ -O ₃	100	120	50
	光-Fenton	98-100	180	80
	US+CuO	53	180	10
	US+TiO ₂	52	180	10
	US+UV+CuO	61	180	10
甲基橙 ^[30]	US+UV+TiO ₂	63	180	10
	US+CuO+n-丁醇	70	180	10
	RPB+Na ₂ S ₂ O ₈ +Fe (II)	90.18 ^{[[1]]}	-	50
	RPB+O ₃ +Fe (II)	73.3	-	200
	RPB+Na ₂ S ₂ O ₈ +Fe (II)+O ₃	83.4	-	200
	RPB+Na ₂ S ₂ O ₈ +Fe (II)+H ₂ O ₂	95	-	100
酸性黄 23 ^[27]	RPB+O ₃	84.0	-	200
	RPB+O ₃ +Fenton	94.0	-	200

续表 1

染料	高级氧化技术	降解率 /%	时间 /min	初始浓度 /mg·L ⁻¹
酸性红B ^[29]	RPB+O ₃	72	20	1 000
	RPB+O ₃ + Fe (II)	80	20	1 000
	RPB+O ₃ +H ₂ O ₂	77	20	1 000
	RPB+O ₃ +Fenton	92	20	1 000
罗丹明B ^[25]	RPB+O ₃	94	20	200
	RPB+O ₃ +UV	100	20	200
靛蓝胭脂红 ^[26]	RSR+O ₃ +SBR	72.8	-	200
	RSR+ PS+ Fe (II) + SBR ^[2]	71.6	-	200

注：1.文献中超重力环境下研究数据为脱色率；2.RSR代表超重力定-转子反应器，SBR代表序批式活性污泥工艺。

6 结论与展望

(1) 各种高级氧化技术耦合用于降解含氮染料是今后发展趋势,通过外场(超声、光催化、水力空化和超重力)与各种氧化剂(臭氧、芬顿、过硫酸盐和过氧化氢)耦合技术连用,均能显著提高对染料分子的降解能力。

(2) pH 值是影响含氮化合物降解效率的重要因素,酸性环境 pH(2~3)有利于提高含氮染料的反应速率,也有少数研究报告认为在碱性条件下降解效果较好。

(3) 现有实验室工艺处理的染料废水浓度在 1 000 mg/L 以内,但工业实际废水含有污染物的复合基质,需要对整体处理过程的工艺条件进一步优化与研究。

参考文献

- [1] SAMSAMI S, MOHAMADI M, SARRAFZADEHA M H, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: overview and perspectives[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 143: 138 – 163.
- [2] 中国环境监测总站. 2019 年中国环境统计年报[N]. 2021-9 – 24.
- [3] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 376 – 377.
- [4] SHANG Y N, XU X, GAO B Y, et al. Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50: 5281 – 5322.
- [5] ASGHAR A, ABDUL RAMAN A A, WAN D, et al. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 826 – 838.

- [6] WANG H, LI X, HAO Z, et al. Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone based oxidation processes (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/UV)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 191: 244 – 251.
- [7] REHMAN F, SAYED M, KHAN J A, et al. Oxidative removal of brilliant green by UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ and UV/H₂O₂ processes in aqueous media: a comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 506 – 514.
- [8] FU P, FENG J, YANG H, et al. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O₃) in comparison with ozone and VUV photolysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 102: 64 – 70.
- [9] NIDHEESH P V, ZHOU M, OTURAN M A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 210 – 227.
- [10] EREN Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 104: 127 – 141.
- [11] GOGATE P R, SIVAKUMAR M, PANDIT A B. Destruction of Rhodamine B using novel sonochemical reactor with capacity of 7.5 l [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34: 13 – 24.
- [12] WANG Q, LEMLEY A T. Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15: 43 – 48.
- [13] WANG W K, CHEN G H, GUO W L, et al. Sonochemistry degradation kinetics of methyl violet in aqueous solutions[J]. *Molecules*, 2003, 8: 40 – 44.
- [14] HARICHANDRAN G, PRASAD S. SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 9: 178 – 185.
- [15] ZHANG H, FU H, ZHANG D. Degradation of C. I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172: 654 – 660.
- [16] MEROUANI S, HAMDIAOUI O, SAOUDI F, et al. Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 75: 593 – 599.
- [17] SIDDIQUE M, FAROOQ R, PRICE G J. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21: 1206 – 1212.
- [18] BOKHALE N B, BOMBLE S D, DALBHANJAN R R, et al. Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing wastewaters[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21: 1797 – 1804.
- [19] INCE N H, TEZCANLI-GÜYER G. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes[J]. *Ultrasonics*, 2004, 42: 591 – 596.
- [20] MISHRA K P, GOGATE P R. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of

- additives[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75: 385 – 391.
- [21] WANG L, ZHU L, LUO W, et al. Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl_4 [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14: 253 – 258.
- [22] SAHARAN V K, PANDIT A B, SATISH KUMAR P S, et al. Hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation technique for the degradation of acid red 88 dye[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 1981 – 1989.
- [23] RAJORIYA S, BARGOLE S, SAHARAN V K. Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: effect of geometrical parameters and different oxidizing additives[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 192 – 202.
- [24] RAJORIYA S, BARGOLE S, SAHARAN V K. Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: reaction mechanism and pathway[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 183 – 194.
- [25] 张秀, 赵泽盟, 邵磊. O_3/UV 工艺处理罗丹明 B 染料废水的研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(1): 183 – 185.
- [26] Shang N C, Chen Y H, Yang Y P. Ozonation of dyes and textile wastewater in a rotating packed bed[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006, 41(10): 2299 – 2310.
- [27] 邢天辰, 田力剑, 邵磊, 等. 旋转填充床中 O_3/Fenton 工艺处理酸性黄 23 印染废水的研究[J]. *北京化工大学学报 (自然科学版)*, 2016, 43(3): 14 – 19.
- [28] ZHAO Z Y, SHAO L. Degradation of indigo carmine by coupling Fe(II)-activated sodium persulfate and ozone in a rotor-stator reactor[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 148: 1077911 – 1077916.
- [29] 李鑫, 曾泽泉, 邵磊, 等. 旋转填充床中均相催化臭氧氧化处理酸性红 B 染料废水[J]. *化学反应工程与工艺*, 2011, 27(1): 21 – 25+31.
- [30] 葛德明. 超重力法强化过硫酸盐体系处理染料废水[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [31] CAI M, SU J, ZHU Y, et al. Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 28: 302 – 310.
- [32] SAHARAN V K, BADVE M P, PANDIT A B. Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178: 100 – 107.
- [33] DANESHVAR N, SALARI D, KHATAEE A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 157: 111 – 116.
- [34] DANESHVAR N, SALARI D, KHATAEE A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162: 317 – 322.
- [35] MODIRSHAHLA N, BEHNAJADY M, GHANBARY F. Decolorization and mineralization of CI Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 73: 305 – 310.
- [36] ZHANG X, HAO C, MA C, et al. Studied on sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 58: 104691 – 104701.
- [37] BAI C P, XIONG X F, GONGW Q, et al. Removal of Rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process[J]. *Desalination*, 2011, 278: 84 – 90.
- [38] WILHELM P, STEPHAN D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nano-spheres[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 85: 19 – 25.
- [39] HOU M F, LIAO L, ZHANG W D, et al. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H_2O_2 [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 1279 – 1283.
- [40] CHEN Q, JI F, LIU T, et al. Synergistic effect of bifunctional Co-TiO_2 catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 57 – 65.
- [41] GAO Y, WANG Y, ZHANG H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 178: 29 – 36.