染料废水处理技术研究进展

陆　玉

（科德宝宝翎衬布（南通）有限公司，江苏 南通 226000）

摘　要：阐述了染料废水处理技术的研究进展，从降解效果、经济效益和优缺点等方面对处理技术进行了分析。金属及金属化合物/非金属化合物复合催化剂用于染料废水的催化氧化降解，是一种经济、高效的绿色环保技术。

关键词：染料废水；物理处理；化学处理；催化氧化

中图分类号：X791　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1673－0356(2020)05－0001－04

纺织印染行业发展迅猛，与之伴随而来的染料废水已成为三大较难降解且危害较大的污水之一，染料废水存在成分复杂、含量高、色度高、毒性强、致癌性等特点，处理难度较大。在全球水资源日益匮乏的情形下，废水的有效处理成了急待攻克的重点难题。现在整个社会对于环保的意识越来越强，对居住环境的要求也越来越高，同时政府部门对于污水排放的管控也越来越严。传统废水处理的方法已不能满足污水排放的现有标准，将废水处理工艺不断升级更新是纺织印染行业可持续发展的关键。

目前，染料废水处理主要有 3 种形式：物理处理、化学处理、生物处理。本文针对物理处理和化学处理中目前研究最为广泛的几种染料废水处理技术进行了分析和比较，总结出发展潜力较大的处理方案。

1　物理处理

1.1　吸附技术

采用吸附剂进行染料废水处理，对印染厂污水问题的解决具有重要影响，最典型、使用最成功的吸附材料为活性炭。在单一活性炭吸附处理染料废水试验的基础上，白瑞等[1]研究了硝酸改性活性炭对染料废水吸附性能的影响。研究发现，硝酸改性后的活性炭含氧官能团增多，孔结构突出，与亚甲基蓝的亲和性提高，极大增强了对亚甲基蓝的吸附能力，去除率最高可达到 88.3%。虽然活性炭对染料废水吸附降解率较高，但由于其价格昂贵，低容量、再生过程复杂，限制了其发展应用。随着科技的发展，新兴材料的涌现，煤矸石、粉煤灰、介孔碳、凹凸棒土等吸附剂逐渐受到关注。煤矿采煤和洗选过程中产生的煤矸石利用率极低，造成资源浪费。采用 $ZnCl_2$ 与预处理的煤矸石混合高温焙烧制得改性后的煤矸石，用于甲基橙模拟染料废水的吸附试验。试验表明：加入 0.07 g 的改性煤矸石（m($ZnCl_2$)∶m(煤矸石)＝1∶1，400 ℃下焙烧 2.5 h），振荡 2 h，静置 3.5 h 后，对甲基橙的吸附率高达 97.95%[2]。煤燃烧后的残余物——粉煤灰，经过物理化学方法处理可用于染料废水的吸附处理，实现以废治废。每升活性翠兰废水投加 20 g 氯化铝改性粉煤灰，碱性条件下，活性翠兰的脱色率为 68%，COD 的去除率为 75%[3]。介孔碳是一种新型的吸附材料，具有较大的比表面积和孔容，其吸附性能优越。杜莹等[4]使用软模板法，探究了介孔碳制备的最佳条件（碳源(m(苯三酚)∶m(甲醛)＝1∶3)）。此条件下制备出的介孔碳对高盐甲基蓝溶液的吸附量为 385.19 mg/g，为同条件下活性炭吸附量的 1.83 倍。凹凸棒土由于具有较大的比表面积（146～210 m^2/g）、特殊的层链状结构可产生发达的沸石类孔道，增加了有害物质与其接触的可能性，大大提高了吸附效率和脱色能力，其在染料废水降解的应用还处于探索阶段，未得到广泛研究。秦从宇等[5]从粒径大小、滤料投加量、pH 值、染液初始浓度和温度方面考察了凹凸棒土轻质滤料对亚甲基蓝阳离子染料的吸附性能。结果表明，小粒径滤料比表面积增大，有利于吸附能力提高；碱性环境下吸附效果优于酸性环境；滤料投加量大于 3 g 时，吸附效率大于 98%；温度的升高有助于吸附量提高。方泽等[6]研究了凹凸棒土对染料废水中致癌性罗明丹的吸附性能。试验结果表明，最佳试验条件下（温度为 313 K，pH 值为 5.6，罗明丹浓度为 25 mg/L）投放 0.8 g 的凹凸棒土，吸附 90 min 后，罗明丹的剩余率降至 15.1%，说明凹凸棒土对染料废水中的罗明丹具有良好的吸附性能。彭勇刚等[7]以凹凸棒土为基体材料，与海藻酸钠－聚丙烯酰胺复合，制得海藻酸钠－聚丙烯酰胺/凹

收稿日期：2020-02-10

作者简介：陆　玉（1988-），女，工程师，硕士，主要研究方向：企业染料废水处理，E-mail：nantongluyu@126.com。

凸棒土复合水凝胶。利用水凝胶主链上含有的亲水基团与染料间的范德华力、氢键作用、静电引力，吸附染料废水。当聚丙烯酰胺、海藻酸钠、凹凸棒土的用量比为 1∶2∶5 时，达到最佳吸附性能，去除率可达 98%。

由于常用吸附材料存在低容量、混合性差、循环利用率低等问题，限制了吸附技术在染料废水处理中的应用。

1.2 膜分离技术和磁分离技术

相较于吸附技术，膜分离技术和磁分离技术对染料废水处理的研究较少。纳滤膜是一种重要的分离膜材料，介于超滤和反渗透之间，近几十年来发展极其迅速，具有分离效率高、工作压力低及无相转变等优势，适合染料废水的处理。赵秀彩等[8-9]将亲水性添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP－K30)引入聚苯并咪唑(PBI)铸膜液中，PBI 膜的结构由 PVP 含量来调节，改变渗透通量。结果表明，增加 PVP 含量会使通量提升，染料截留稳定。当引入质量分数为 15%的 PVP 时，PBI 可截留 99.18%的亚甲基蓝模拟废水，分离性能优异。日趋复杂的染料废水成分对纳滤膜的污染和损害逐渐增强，提高纳滤膜的分离效果和使用率显得尤为迫切。薛文凤等[10]通过化学共沉淀法合成了铁氧体/碳纳米管磁性复合材料，用于亚甲基蓝模拟废水吸附性能研究。研究表明，纳米级铁氧体/碳纳米管磁性复合材料在最佳条件下(10 mg/L 亚甲基蓝溶液、25 mg 吸附剂、pH 值为 7)对亚甲基蓝的吸附取出效率可达到 96.12%。

高水平的膜分离技术，分离效果更好，但相应的成本也更高，且浓缩后的处理液易出现盐增加问题。

2 化学处理

2.1 电化学技术

电化学技术以氧化还原反应为基础，由于具有操作方便、反应速度快、处理时间短、脱色率高等优势，被研究用于难生物降解和高毒性的染料废水的处理。在原有二元内电解体系基础上，潘霏等[11]加入 Al 金属元素，制得 Fe/Al/C、Fe/Al/Cu 三元内电解体系，使电子受体明显增加，从而污染物向电极大表面的传质速率显著加快，其染料废水去除效果优于 Fe/C 和 Fe/Cu 二元体系，最优条件下可达到 90%以上的 COD 去除率。探索以 Fe/Fe 为反应的阴极和阳极，采用电凝聚法对活性艳蓝模拟染料废水进行脱色研究。结果表明：最佳试验条件下(pH 值为 5.5、电压为 6 V、浓度为 0.01 mol/L、极板间距为 1 cm)，对活性艳蓝模拟染料废水(0.5 g/L)的脱色率最高达到 99%[12]。非均相催化剂不仅能在粒子电极中起绝缘作用，还能加速氧化剂的分解。赵鑫宇等[13]将非均相催化氧化技术引入电化学技术中，创新复极性电－多相催化氧化方法对活性橙 X-GN 模拟染料废水的降解进行研究。研究发现当粒子电极(活性炭)的投加量为 150 g/L，槽电压为 16 V，pH 显中性，电解质投加量为 1.2 g/L，曝气量为 0.7 L/min 时，对模拟染料的去除率可达到 95.85%，效果较好。

2.2 催化氧化技术

催化氧化技术是在染料废水中添加合适的催化剂，利用太阳光照或催化臭氧使有机污染物质降解为 H_2O、CO_2 等无机小分子，能去除多种难降解的有机污染物。此方法具有方法简便、不造成二次污染、适用范围广等特点，具有很大的发展潜力，已成为近年来染料废水处理研究的重点和热点。

2.2.1 金属及金属化合物催化剂

研究发现，一些金属和金属化合物对染料废水中的有机污染物有较好的催化降解能力，且降解率随载体、负载的金属及负载量、条件的改变有很大的变化。

在紫外光的照射下 TiO_2 会产生电子－空穴对，使吸附在 TiO_2 表面的 H_2O、O_2 及污染物接受空穴或自由电子，产生氧化－还原反应，有机污染物被逐渐分解，矿化生成 H_2O、CO_2 及其他小分子。TiO_2 光催化剂具有催化活性好、化学稳定性高、反应条件温和等优点，成为染料废水催化氧化处理方面最典型的催化剂。

宋肖飞等[14]发现多孔的锐钛矿型结构 TiO_2 纳米纤维，在光催化降解亚甲基蓝模拟染料废水中与染液充分接触反应，较少用量下即可获得高降解率(91.5%)。秦波等[15]采用水热法制得 Na_2CO_3 修饰 TiO_2 纳米材料，用于亚甲基蓝溶液模拟染料废水的光催化性能研究。结果显示，修饰后的 TiO_2 拥有介孔结构，比表面积也相应增大，从而使吸附活性位点增加，这有助于亚甲基蓝在催化剂表面吸附量的增大，反应速率加快，提高了光催化效率，光反应 0.5 h 即可达到 97.5%的亚甲基蓝脱色效率。高孔隙率、大比表面积的气凝胶常被用作催化剂载体、催化剂及吸附剂。郑丹丹等[16]对 TiO_2/SiO_2 复合气凝胶在几种不同的模拟染料废水的光催化降解性能进行了测试，发现煅烧温度为 700 ℃时，TiO_2/SiO_2 复合气凝胶对各模拟染料废水的催化降解率达到 90%以上，效果较好。

除经典 TiO_2 光催化剂外，其他金属化合物也展现

了很好的染料废水降解性能。纳米 ZnO 具有稳定性好、廉价易得及高效无毒等优点，是目前最具应用潜力的光催化剂之一。牛凤兴等[17]通过直接沉淀法合成了 WO_3/ZnO 复合光催化剂，投加 0.6 g/L 的 10% WO_3/ZnO 催化剂到 20 mg/L 的罗丹明 B 溶液中，降解率可达到 93.3%，且催化剂稳定性良好，重复使用 4 次降解率仍可达到 90.0%以上。在 ZnO 上进行镧的掺杂，掺杂后使 ZnO 吸附了更多的表面羟基，并通过光诱导孔促进形成对模拟分子攻击的 · OH 自由基，有利于光催化降解反应。最佳条件下对甲基橙的降解率达到 95.2%[18]。丁爱琴等[19]采用超声波辅助液相化学法合成了准一维梭形结构的 $Cu_2(OH)PO_4$ 微晶，其在可见光区具有较强的光吸收，能高效可见光催化降解亚甲基蓝和罗丹明 B 模拟染料废水，降解率均达到 95%以上。

2.2.2　金属及金属化合物/非金属化合物复合催化剂

金属及金属化合物催化剂回收再利用较为困难，若将金属或金属化合物负载于载体上，可实现重复利用的可能性，同时对金属化合物进行掺杂改性，是提高复合催化剂效率的有效途径之一。载体一般为拥有大比表面积，吸附能力强的非金属物质，不仅能提供更多的催化反应活性位点，自身也具有一定的吸附作用，大大提高了染料废水的降解效率。王斯琪等[20]采用 CdS 掺杂改性 TiO_2 负载于活性碳纤维上（ACFs），制得 CdS/TiO_2/ACFs 复合光催化剂，考察了 pH 值、催化剂投加量、反应时间等对孔雀石绿染料废水处理的影响，发现最佳条件下，模拟废水的色度、COD 去除率分别为 97%和 88%。董静文等[21]将 Mn-Ce 双金属负载于活性炭上，利用 Mn-Ce 间的协同作用催化臭氧来处理亚甲基蓝废水。最优条件下，亚甲基蓝的去除率可达 100%，COD 去除率可达 76.1%。刘树鑫[22]采用 sol-gel 法制备了 TiO_2-AC（活性炭）复合光催化剂，发现无光照条件下，刚果红模拟染料废水的去除以活性炭吸附作用为主。太阳光照下，以负载于活性炭上 TiO_2 的光催化作用为主。当 TiO_2 与活性炭的质量比为 1∶0.01 的最佳条件下刚果红废水去除率最高可达 96%。韩粉女等[23]以凹凸棒土为载体，负载 CeO_2-$FeVO_4$ 制成 CeO_2-$FeVO_4$/ATP 复合催化剂，和 H_2O_2 组成非均相 Fenton 体系，用于研究红色 GP 染料废水脱色效率。试验中脱色率最高达到 99%，复合催化剂与 H_2O_2 共同作用，脱色能力提高。加入催化剂促使臭氧氧化，产生更强氧化能力的羟基自由基，有利于水中难降解、高稳定性的有机污染物强化分解，比纯臭氧分解效率高。孙慧萍等[24]将 Zn、Co 负载于膨润土上，以期获得高效的染料废水臭氧催化剂。以酸性大红为印染模拟废水，最佳催化条件下去除率可达 99.92%。

将廉价易得、性能优异（孔径、比表面积、吸附性能等）、对环境无污染的非金属化合物作为催化剂载体，与金属及金属化合物复合，制得具有良好染料废水降解性能并有一定经济效益的复合催化剂，此技术具有广阔的发展前景。

3　结语

染料废水污染对人类和环境的危害很大，印染厂环保维护压力大、成本高，废水处理难以达到排放执行标准。现有处理技术仍存在较多短板，亟待发展经济、高效的染料废水处理技术。金属及金属化合物/非金属化合物复合催化剂用于染料废水的催化氧化降解，此技术适用范围广、效率高、反应彻底，具有很大的潜在发展空间。

参考文献：

[1]　白　瑞，刘　皓，卢翠英，等. 改性活性炭对染料废水的吸附性能研究[J]. 当代化工，2019，48(5)：895－898.

[2]　王　婷，牛文静. 改性煤矸石吸附染料废水中甲基橙性能的研究[J]. 皮革与化工，2018，35(6)：16－20.

[3]　龚真萍. 氯化铝改性粉煤灰对活性染料废水的处理效果[J]. 齐齐哈尔大学学报，2019，35(5)：40－43.

[4]　杜　莹，毛　娟，吴晓辉，等. 介孔碳吸附处理高盐染料废水[J]. 工业安全与环保，2019，45(5)：103－106.

[5]　秦从宇，王　郑，薛　侨，等. 凹凸棒土轻质滤料对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 化工技术与开发，2017，46(12)：47－51.

[6]　方　泽，黄　倩，许凯波，等. 凹凸棒土对罗明丹 B 的吸附性能[J]. 湖州师范学院学报，2019，41(2)：49－52.

[7]　彭勇刚，纪俊玲，汪　媛，等. 海藻酸钠－聚丙烯酰胺/凹凸棒土复合水凝胶的吸附性能研究[J]. 印染助剂，2018，35(2)：52－54.

[8]　赵彩秀，杨　溢，刘一婷，等. 高通量聚苯并咪唑纳滤膜的结构调控及性能[J]. 高等学校化学学报，2018，39(4)：785－792.

[9]　吴子康. 纳滤膜的制备及其在染料废水处理中的研究进展[J]. 广东化工，2019，46(393)：114－115.

[10]　薛文凤，刘　浩，刁亚鹏，等. 磁性碳纳米管的制备及对染料废水吸附性能的研究[J]. 当代化工研究，2019，(3)：179－180.

[11]　潘　非，汤传武，刘立恒，等. Fe/Al/C、Fe/Al/Cu 三元内

电解处理亚甲基蓝染料废水[J]. 工业水处理,2019,39(1):37－40.
[12] 孙兆楠,李键佳,付晓伟,等. Fe/Fe 电凝聚法处理模拟染料废水的影响因素[J]. 环境工程,2019,37(1):88－92.
[13] 赵鑫宇,王　闯. 复极性电－多相催化氧化处理染料废水实验[J]. 建筑与预算,2019,4(12):49－53.
[14] 宋肖飞,蔡以兵,王委委,等. 多孔 TiO_2 纳米纤维的制备及其对染料废水的光催化降解性能研究[J].化工新型材料,2019,47(4):263－266.
[15] 秦　波,汪　恂,朱　雷,等. Na_2CO_3 修饰 TiO_2 纳米材料的制备与染料废水处理研究[J]. 应用化工, 2019,48(2):290－293.
[16] 郑丹丹,常　薇,杜燕萍,等. TiO_2/SiO_2 气凝胶的制备及光催化性能[J]. 纺织高校基础科学学报,2018,31(4):406－410.
[17] 牛凤兴,陈　钰,张嘉豪,等. WO_3/ZnO 的制备及其光催化降解染料废水研究[J]. 精细石油化工, 2019,36(2):22－26.
[18] 黄文艺,吕晓威,谭嘉麟,等. 镧掺杂氧化锌的制备及其降解染料废水研究[J]. 应用化工,2019,48(6):1 279－1 282,1 286.
[19] 丁爱琴,余　淼,郭玉洁,等. 超声化学制备 $Cu_2(OH)PO_4$ 及其在染料废水处理中的应用[J]. 皖西学院学报,2019,35(2):55－59.
[20] 王斯琪,赵小菲. $CdS/TiO_2/ACFs$ 光催化处理染料废水的试验研究[J].供水技术,2019,13(1):14－16.
[21] 董静文,邢　波,杨　郭,等. Mn-Ce 双金属/活性炭催化臭氧化处理亚甲基蓝废水[J]. 工业水处理, 2019,39(8):60－65.
[22] 刘树鑫. TiO_2-AC 催化剂的制备与处理染料废水的试验研究[J].供水技术,2018,12(6):22－25.
[23] 韩粉女,许　琦,唐　喆. 氧化铈－钒酸铁/凹土对染料废水脱色处理[J].环境科学与技术,2016,39(S2):134－136.
[24] 孙慧萍,吕文洲. 膨润土负载锌－钴催化臭氧处理模拟染料废水[J].纺织学报,2019,40(3):118－124.

Research Progress on Treatment Technology of Dye Wastewater

LU Yu
(Freudenberg & Vilene Interlinings (Nantong) Co., Ltd., Nantong 226000, China)

Abstract: The research progress of dye wastewater treatment technology was expounded. The treatment technology was analyzed from the degradation effect, economic benefits, advantage and disadvantage. Metal and metal compound/non-metal compound catalysts were used for the catalytic oxidation degradation of dye wastewater. It was an economic, efficient, environmental friendly technology.

Key words: dye wastewater; physical treatment; chemical treatment; catalytic oxidation

喂食纳米银　蚕宝宝吐出“抗菌蚕丝”

日前,天津大学张雷教授团队成功开发出新型蚕丝,使天然蚕丝具备优异抗菌性能,有望在生物医疗领域发挥重要应用价值。相关研究获得国家自然科学基金支持,该项成果已发表于权威期刊《美国化学学会可持续化学与工程》。

中国是蚕丝发源地,养蚕缫丝是我国对世界文明的重要贡献。近年来,蚕丝因其优异的生物相容性和生物降解性等特点,逐渐在组织工程、伤口敷料、药物缓释、手术缝合等领域发挥重要作用。当前科学家正致力于通过多种方式由天然蚕丝培育出“改性蚕丝”,以增强蚕丝的力学性能、抗菌性能、抗黄变性等,进一步提高其应用价值。

纳米银具有抗菌能力强、安全性高、不易产生抗药性等优点,已被广泛用于各种抗菌材料,例如抗菌织物和器械等。天津大学张雷教授团队用一系列不同粒径的纳米银颗粒喂食家蚕,研究纳米银颗粒在家蚕不同器官中的分布、积累情况。

实验结果显示:粒径为 50 nm 的银颗粒最容易被家蚕摄取和转运,通过肠吸收和淋巴循环进入家蚕体内的量最大,在丝腺和蚕丝中的含量最高。值得注意的是,这种通过纳米银喂食改性方法获得的“新型蚕丝”,能够有效杀灭金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等多种致病菌,并且热稳定性有所增强,是一种性能优异的新型抗菌蚕丝。

“这项研究通过简便的改性方法赋予了天然蚕丝新性质、新功能,提高了其应用价值,也为通过纳米材料获得多功能丝蛋白材料提供了新思路。”张雷教授表示,“我们期待这种抗菌蚕丝能够在生物医疗领域发挥作用。”

(来源:科技日报)