

染料废水处理方法研究进展

崔玉民, 殷榕灿

阜阳师范大学环境污染物降解与监测安徽省重点实验室, 阜阳 236037

摘要 随着染料工业的迅猛发展, 导致染料废水的排放量日益增加, 对环境的污染逐渐加重, 对人体健康也构成了极大的危害。对物理法(活性炭吸附法、膜分离技术、磁分离技术)、化学法(电化学、化学氧化法)、生物法(真菌处理染料废水法、细菌处理染料废水)所使用的各种新材料、新工艺进行了综述, 重点归纳了物理法和化学法, 并提出当前染料废水处理过程中存在的主要问题及今后发展的趋势。

关键词 染料废水; 处理方法; 光催化氧化法

染料废水中包含许多污染物, 主要有各种纤维材料、加工时所添加的化学药剂、染料、浆料及各种整理剂等, 其中, 被直接排放的染料超过30%^[1]。由于这些染料在水中溶解度较好, 其混凝脱色率只有10%~30%^[2], 因此, 就目前来讲, 染料废水是中国主要有危害、难处理的工业废水之一^[3-4]。目前, 能够用于染料废水的脱色降解处理法有物理方法、化学方法、生物方法。其中常见的染料工业废水处理具体方法如物理吸附法、化学絮凝法、生物处理法、电化学法和化学氧化法等^[5-6]。还有一些其他方法, 例如辐照技术和膜分离技术等方法也在推广应用过程中^[7-8]。为了对印染废水进行深度处理, 一般以生物法为主, 对于难以生物降解印染废水, 采用厌氧与好氧联合处理法更加合适, 对于容易生物降解印染废水, 可利用简单的生物处理法。一般采用

物理化学降解法处理印染废水色度。本文从物理法、化学法、生物法进行归纳, 综述目前国内外关于染料废水处理方法研究现状及发展趋势。

1 物理法

1.1 活性炭吸附法

近年来, 活性炭吸附法处理染料废水引起国内外研究者的浓厚兴趣。活性炭为多孔性物质, 具有比表面积大、去除污染物能力强、去除染料的选择性高等优点。Isah等^[9]利用椰子壳为原料, 制备了活性炭, 并对含有活性蓝19染料废水进行吸附脱色处理。实验发现, 该活性炭对染料的吸附是自发进行的, 并且其吸附作用主要是化学吸附。Hadi等^[10]以废旧轮胎为原料, 经过高温炭化、活化为活

收稿日期: 2019-06-24; 修回日期: 2019-12-23

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2018A0340); 阜阳市政府-阜阳师范学院横向合作科研项目(XDHX201737, XD-HX2016017, XDHXPT201702); 省级教学团队项目(2019jxtd074); 省级示范试验实训中心项目(2020sxzx37)

作者简介: 崔玉民, 教授, 研究方向为光催化, 电子邮箱: cymh@126.com

引用格式: 崔玉民, 殷榕灿. 染料废水处理方法研究进展[J]. 科技导报, 2021, 39(18): 79-87; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.18.011

性炭,并用于处理含亚甲基蓝染料废水,结果表明,该类活性炭对亚甲基蓝的处理效果与商业活性炭 Calgon F400 相比更加优良。就一般活性炭而言,其吸附量有限、再生利用难度大、再生利用成本也高,这必将限制了它的推广使用。因而,目前对活性炭的研究趋势是研制高吸附量、易再生、低成本的活性炭。

徐恩兵等^[11]以苯酚/甲醛作碳源,用三F108(嵌段共聚物)为模板剂,获得了双孔结构的介孔碳,其对亚甲基蓝的吸附量为 421 mg/g。双孔结构介孔碳与普通活性炭对比,对亚甲基蓝具有更强吸附能力。张晋峰等^[12]利用磷酸处理花生壳及微波照射联合方法,制得新型活性炭,并用该类活性炭处理含结晶紫染料废水,研究发现,花生壳活性炭具有去除率高、处理成本低等优点,其对结晶紫废水去除率达到 96%。淡玄玄等^[13]以新疆核桃壳作原材料制备了活性炭的方法,并考察了光波、微波、光波组合 C1、光波组合 C2 协同活性炭,对孔雀石绿水溶液进行吸附作用。当活性炭用量为 10 mg、染料浓度为 500 mg/L 时,辐射时间 2 min,吸附作用及效果最佳。综上所述,把活性炭当作染料废水吸附剂,发现活性炭具有吸附性能优良、脱色效果较好等优点。但是,由于活性炭再生利用困难,造成生产成本上升,以致于其在染料废水脱色处理中有较大局限性。

1.2 膜分离技术

利用膜的选择性分离性能,对染料废水进行预处理称为膜分离技术。膜分离技术能将染料废水中染料分子与水分子进行分离,实现染料分子和盐的回收利用,该过程并未破坏染料分子结构,是物理过程,能提高废水可再生利用效果。

刘恩华等^[14]利用管式超滤、纳滤技术处理分散染料,获得良好的去除效果。Dong 等^[15]研究发现,负载粉末活性炭的超滤膜,对橙黄 G 染料处理效率较高,这将归功于改进后的超滤过程,该过程既利用了微孔膜的高渗透流量,同时又利用了活性炭对染料分子的高吸附能力,大大促进了这一过程。Soma 等^[16]利用 Al_2O_3 微滤膜技术过滤不溶性染料废水,结果表明,染料在 Al_2O_3 微滤膜内的截留率达

98%。近几年关于膜分离技术方面研究,主要集中在膜分离技术与其他处理方法相结合上,对染料废水采取联合修复方式进行处理。例如,刘艳等^[17]成功研制了新型流化床反应器,它是一体式光催化-膜分离三相式反应器,用来对酸性红 B 染料废水进行脱色,发现该一体式反应器具有使用时间长、稳定性高、能够重复利用等优点。尽管膜分离技术有不少优点,但在实际应用中还存在一些缺点,如膜孔容易产生堵塞、预处理和定期的化学清洗困难,此外,对浓缩物的处理也存在问题。由于膜分离技术存在的这些缺陷,从而限制了其在处理染料废水中推广应用。

1.3 磁分离技术

磁分离技术是在磁场力作用下,对不同磁性的物质进行分离提纯的一种物理方法。利用磁分离法,主要是运用污染物的凝聚性以及对污染物的加种性来处理染料废水。在磁场作用下,具有铁磁性或顺磁性的污染物,因为磁力作用凝聚成较大的粒子,而从水中去除称作凝聚性;借助外加磁性因素,以增强弱磁性污染物磁性,从而用于磁分离法的去除称作加种性。在印染废水中,所存在的污染物主要集中在弱磁性或反磁性染料中,不能利用磁力直接将它们进行分离,必须在水中接种磁种,还要投入混凝剂。此外,因为在印染废水中含有大量易溶于水的污染物,若直接加入磁种、混凝剂进行混凝,很难使得污染物与磁种之间,形成含磁絮体,因此,首先必须运用适当的技术,降低染料废水中水溶性污染物的溶解度,促使其经过磁种混凝而得到磁性,从而获得磁分离。张秀蓉等^[18]提出负载磁性粒子的氧化石墨烯对自来水中的刚果红染料的最大吸附量为超纯水中刚果红的 2 倍。Bonetto 等^[19]把磁性 Fe_3O_4 粒子负载于多水高岭石上面,以便高效去除染料甲基紫 2B。陈文松等^[20]研究了低剂量 Fenton 氧化-磁种混凝-高梯度磁分离方法,并对化学需氧量(COD)为 565.0 mg/L、色度为 800 倍的印染废水进行了处理。研究结果表明,磁粉加入量为 150 mg/L 时处理效果最好,当磁粉加入量在 150~200 mg/L 范围内时,COD 和色度的去除率趋于平稳,COD、色度的去除率分别为 79.5%、

92.6%,完全符合国家二级水排放标准。低剂量的Fenton试剂可以降低水中有机物的溶解度、促使助凝过程。铁磁性物质不仅是良好的混凝剂、助凝剂,而且是吸附性能良好的吸附剂,并便于利用磁分离技术,对吸附剂进行分离,有利于吸附剂有效回收及重复利用。

2 化学法

常见的化学法有电化学法、化学氧化法、化学混凝法等,尤其电化学法、化学氧化法较为常见。

2.1 电化学法

电化学方法存在能耗高、成本高、电极存在析氢及析氧副反应等缺点^[21]。近年来,研究人员发现了很多电极新材料,例如在电还原、电氧化研究领域,新型高析氢电位电极、高析氧电位电极常常涌现,不但使染料废水处理效率得到提高,而且为染料废水的处理技术提供了又一个切实可行的方法。依据电化学原理,把电化学法分成电化学还原、电化学氧化、电凝聚电气浮法等。采用电化学法处理染料废水,具有COD去除率高及脱色率高等优点,称为“环境友好”型方法。杨蕴哲等^[22]利用电化学法,在分隔的流经式电化学反应器中,对含有活性艳蓝KN-R染料废水的脱色进行了研究,实验发现染料废水的脱色率为100%。Kariyajjanavar等^[23]研究了活性偶氮染料深红C-D及橙黄C-RN的电化学降解效果,在优化工艺条件下,深红C-D、橙黄C-RN染料的最大脱色率均超过97%,COD去除率分别达到88%、82%。

在电化学方法开始应用早期,具有能耗高、处理费用大、析氧、析氢等缺点。近几年来,研究者们针对这些缺点,研发了许多新兴电极材料。Ozcan等^[24]以碳海绵作阴极材料,把电化学法应用于仅含碱性蓝3染料废水处理中,发现碱性蓝3的总有机碳(TOC)去除率达到91.6%。Yao等^[25]采用阳极化预处理法及溶胶-凝胶法制备TiO₂/Ti新材料,并作为光电催化氧化电极,对罗丹明B进行光电催化降解,发现罗丹明B去除率超过98%。

采用电化学法处理染料废水具有不需要添加

化学试剂、后处理简单、占地面积少及管理方便等优点,称为清洁处理法。然而,在实际应用过程中,单位电耗高、电极材料使用量较大,限制了其推广应用。所以,研发高效电化学反应工艺及高性能新型电极材料,将是该技术走向实际应用的关键,也是目前对电化学法进行技术改进的努力方向。

2.2 化学氧化法

化学氧化法是利用氧化作用破坏染料的共轭体系或发色基团,它是处理印染脱色的一种方法,也是染料废水脱色降解的主要方法。当前,国内外研究重点集中于高级氧化法、光催化氧化法、氯氧化法等领域^[26-27]。然而,因为氯氧化法在脱色的时候,容易产生小分子三氯甲烷,三氯甲烷能引起动物产生肿瘤、损坏神经系统,目前已经很少使用。

2.2.1 高级氧化法

高级氧化法是羟基自由基通过电子转移、亲电加成、脱氢反应等路径,将废水中的有机污染物进行降解,最终把染料有机物分子转化为易生物降解的中间产物或者CO₂、H₂O等简单无机物。高级氧化法主要有臭氧氧化法、Fenton氧化法、超临界水氧化法等。

臭氧氧化法具有许多优点,包括对环境友好、氧化能力强、反应时间短、降解速率快等。Kusvuran等^[28]采用臭氧氧化法,对孔雀石绿进行氧化降解处理。在优化工艺条件下,氧化降解10 min,孔雀石绿降解率达到86%。赵俊娜等^[29]利用臭氧氧化法,对含酸性红B染料废水进行处理,结果发现,臭氧可破坏酸性红B染料分子中共轭体系,导致其变成无色。尽管臭氧氧化法对偶氮染料的脱色效果好、选择性较高,但是用来制备臭氧的电能消耗高、成本高、臭氧与系统接触效率较低,因此,在实际工程应用中,经常将它与其他方法联合起来进行使用。

双氧水(H₂O₂)在铁离子的催化作用下,生成羟基自由基(•OH),•OH能够氧化有机染料高分子物质,使难降解的有机物发生氧化反应生成有机小分子物质或者无机物,以便使得染料降解脱色的方法叫作Fenton氧化法。该方法具有反应条件要求不高、设备简单、能除去多种有机物等优点。Sun等^[30]

研究发现, Fenton 氧化体系对橙 G 染料的脱色率为 94.6%。Kang 等^[31]采用 Fenton 氧化法, 处理含有染料的合成纤维废水, 当 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的用量很少时, 在 5 min 反应时间内, 该方法使得染料脱色率达到 90%。Fenton 法处理废水存在过量 Fe^{2+} 造成二次污染、成本高等缺点, 因此还需要与其他方法联合使用, 这样能有效处理毒性高、生物降解难度大的有机废水, 并能缩短反应时间、减少费用等。

让水处在临界状态, 作为介质把水中染料氧化分解的方法称为超临界水氧化法。超临界水氧化法能够使得染料有机物完全转化, 能回收利用热能、缩短反应时间, 并能处理有毒有害等各种物质。Zhang 等^[32]采用超临界水氧化法对退浆废水进行了处理, 处理结果为 TOC 去除率达到 98.2%。该法因为反应条件是高温高压, 造成处理成本升高, 所以必须研制稳定性高、活性高的催化剂, 才能解决这些问题。

2.2.2 光催化氧化法

光催化氧化法是在光化学基础上发展起来的, 与光化学法相比, 它具有更强氧化能力, 能使污染物降解更加彻底。近几年来, 以氧化锌、二氧化钛等作催化剂的光催化氧化技术引起了研究者的广泛关注。常用的催化剂为 ZnO 、 TiO_2 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等^[33-34]。

Sun 等^[35]采用水热法制备了微晶型光催化剂 ZnO , 并对甲基紫、结晶紫和甲基蓝这 3 种染料进行光催化降解实验。当光照 75 min 时, 甲基紫、结晶紫和甲基蓝 3 种染料的脱色率分别为 99.0%、68.0%、98.5%。其 TOC 去除率分别达到 59.4%、43.2%、70.6%, 与商业 ZnO 相比, 他们所制备的 ZnO 光催化效率提高了 16%~22%。Aber 等^[36]利用紫外光诱导硫化锌 (UV-ZnS) 光催化技术, 对含酸性蓝 9 废水进行了光催化降解研究, 并分别考察了紫外光强度、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 IO_4^- 对光催化降解过程的影响。研究发现, UV-ZnS 光催化反应体系对酸性蓝 9 的处理效率随着紫外光强度、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度、 IO_4^- 浓度的增大逐渐增大。

为进一步提高氧化锌对染料废水的光催化氧化降解效率, 本课题组^[37]以 ZnO 、 Fe_2O_3 、 C_3N_4 为原

料, 通过焙烧工艺, 制备了复合光催化剂 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 进而扩大了催化剂对可见光的利用率。研究发现, C_3N_4 与 $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比率对 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化活性产生很大影响; 当 $m(\text{C}_3\text{N}_4):m(\text{ZnO}):m(\text{Fe}_2\text{O}_3)=10:1.2:12.9$ 时, 所制得 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的紫外光活性最强, 其光催化降解甲基橙的效率达 79.6%。为了研究光催化氧化降解染料反应机制, 本课题组^[38]利用二氰二胺、尿素、硫脲为原材料, 采用热分解法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 然后将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2O_3 进行复合, 通过焙烧制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂。以甲基橙为光降解污染物, 研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的紫外光催化活性。考察异丙醇 (IPA)、对苯醌 (BQ)、草酸铵 (AO)、 H_2O_2 酶 (CAT) 等清除剂对 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性的影响。结合荧光技术, 将对苯二甲酸作探针分子, 调研了 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂表面羟基自由基生成过程, 并推断 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化机制。IPA 对反应体系降解过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 起到抑制作用^[39], AO 对反应体系中生成的 h^+ 起到抑制作用^[40], BQ 对反应体系中生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 起到抑制作用^[41], CAT 对反应体系中生成的 H_2O_2 起到抑制作用。添加清除剂与不添加清除剂相比, 催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性都发生下降, 尤其是 BQ 的添加使 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的催化活性降得最低。由此可知, 在光催化降解反应过程中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和 H_2O_2 均能起作用, 特别是 $\cdot\text{O}_2^-$ 在光催化降解反应过程中起到最主要的作用^[42-43]。

综上所述, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化氧化降解甲基橙染料的反应机理为: Bi_2O_3 或者 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光辐射下, 直接产生光生电子 (e_{cb}^-) 和空穴 (h_{vb}^+) 对。然后, e_{cb}^- 转移到催化剂导带底部, 与吸附于催化剂表面上的 O_2 发生反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2 及 $\cdot\text{OH}$ 。此时, 留在价带顶部的 h_{vb}^+ , 与吸附在催化剂表面上 OH^- 或者 H_2O 发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。然后, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H_2O_2 氧化分解 MO (甲基橙), h_{vb}^+ 、 e_{cb}^- 直接与 MO 发生反应生成产物。

为进一步研究 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体光催化剂进行复合, 研究光催化氧化染料的反应机理, 本课题组^[44]利用复合煅烧法合成了 $\text{DyVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂。研究表明, 对于所制备的复合光催化剂

DyVO₄/g-C₃N₄I 来讲, 6.3%DyVO₄/g-C₃N₄I 的可见光催化活性最高; 6.3%DyVO₄/g-C₃N₄I 光催化降解亚甲基蓝的效率高于 DyVO₄、g-C₃N₄ 或者 g-C₃N₄I 的 1.8 倍, 6.3%DyVO₄/g-C₃N₄I 的光催化制氢效率分别高于 g-C₃N₄I 的 1.7 倍、g-C₃N₄ 的 4.7 倍、DyVO₄ 的 10.6 倍。另外, 研究发现, IPA 或 CAT 的添加导致 6.3% DyVO₄/g-C₃N₄I 光催化活性发生稍微变化, 可知·OH 或 H₂O₂ 在光催化过程中不是主要活性基团。但是, AO 或 BQ 添加导致 6.3%DyVO₄/g-C₃N₄I 光催化活性产生很大变化, 可知 h⁺、·O₂⁻ 在光催化反应过程中是主要的活性基团。由此可知, 在光催化降解亚甲基蓝反应过程中, 所生成的自由基不是·OH、H₂O₂, 而是·O₂⁻、h⁺。据此推断 DyVO₄/g-C₃N₄I 光催化氧化降解亚甲基蓝反应机理为: DyVO₄/g-C₃N₄I 在可见光照射下, 生成光生电子(e⁻)和空穴(h⁺), 接着, e⁻ 与吸附于催化剂表面上 O₂ 发生反应生成·O₂⁻, h⁺·O₂⁻ 分别与亚甲基蓝反应生成一系列中间体, 最终产物为 CO₂、H₂O 等矿物质。

由图 1 可知, g-C₃N₄I 和 DyVO₄ 的底部导带电位分别为 -1.19V、-0.71V (vs. Ag/AgCl pH 6.6)^[45-47], g-C₃N₄I 和 DyVO₄ 的顶部价带电位分别为 +1.49V、+1.61V (vs. Ag/AgCl pH 6.6)^[42-44]。图 1 表明, g-C₃N₄I 与 DyVO₄ 之间的导带和价带边沿具备很好的匹配位置, 当 DyVO₄ 与 g-C₃N₄I 发生相互作用, 并结合在一起时, 两个半导体催化剂之间传导带产生偏移量, 这偏移量能驱动光生电子, 由 g-C₃N₄I 向 DyVO₄ 发生转移, 而价带偏移量能驱动光生空穴, 由 DyVO₄ 向 g-C₃N₄I 发生迁移^[45, 48-50]。光生电子在 DyVO₄ 界面结合处进行重新分配, 而空穴在 g-C₃N₄I 界面

结合处进行重新分配, 这可大幅降低电子与空穴的复合几率, 也就是说, 光生电子与空穴在 DyVO₄/g-C₃N₄I 复合催化剂中, 实现了成功分离, 这样提高了界面电荷向吸附物质转移效率^[45, 49], 增强了光催化还原反应。因此, 一旦 g-C₃N₄I 与 DyVO₄ 发生偶合, g-C₃N₄I 的光催化活性将大幅度增强。

综上所述, 通过 g-C₃N₄I 与其他半导体进行复合, 可有效地分离光生电子和空穴对, 在不同程度上, 提高了 g-C₃N₄ 的光催化效率。而且, 与不同催化剂进行复合, 能够实现更多功效, 例如简化分离步骤、提高催化剂的稳定性等, 这样不仅提高了 g-C₃N₄ 催化性能, 而且同时拓展了其应用范围。

3 生物法

处理废水的传统方法为生物法。因为微生物具有容易培养、容易获得、容易变异、繁殖性较快、适应性较强等特点, 并经过特定条件下驯化培养, 还能适应含毒废水的水质条件, 所以生物法在处理印染废水中常常获得应用^[51]。由于采用生物法处理废水具有处理费用低、无二次污染、操作简单等优点, 因此国内外研究者对其做了大量实验研究。生物法主要有好氧生物法、厌氧生物法及好氧-厌氧生物法 3 种。与好氧生物处理废水法相比较, 厌氧生物处理废水法具有能耗低、剩余污泥量少、浓缩性好、脱水性好等特点, 但是单一的传统厌氧处理法, 不仅运行时间长, 而且很难达到国家排放标准, 特别是在气味和色度方面, 还有待于进一步改进^[52]。所以, 使用生物强化法与优化组合技术, 提高处理废水效率, 将更加引起研究人员的兴趣。生物强化法主要表现在微生物的高效性、微生物固定性。经过筛选自然界中的高效脱色菌株, 或者人工构建高效脱色工程菌, 提高染料的脱色效率, 使得微生物的高效化叫作微生物的高效性。目前讲, 已经筛选的高效脱色微生物有细菌、真菌、放线菌及藻类等, 经过这些微生物的絮凝、吸附以及降解功能, 对染料废水进行处理, 其中, 利用真菌、细菌对染料的脱色研究效果最佳^[53-54]。

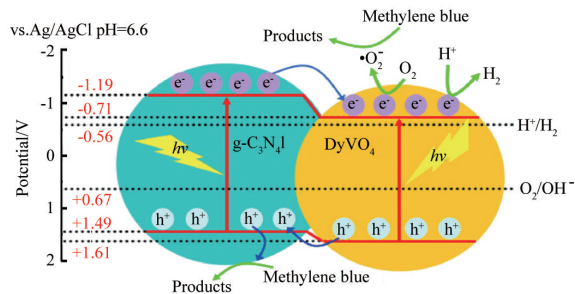


图 1 复合催化剂 DyVO₄/g-C₃N₄I 的可见光生载流子的产生、迁移、分离

3.1 真菌处理染料废水

白腐真菌对染料废水进行脱色基本原理,主要通过其产生的各种染料降解相关酶,对染料分子进行降解矿化,这些与降解相关酶主要包括漆酶、锰过氧化物酶等,然而这些酶在不同真菌脱色染料过程中所贡献的效率并不完全相同,对黄孢原毛平革菌来讲,其染料脱色的关键酶是木质素过氧化物酶,而对 *Tinctoporiasp* 来讲,其染料脱色的关键酶是漆酶^[55]。Glenn 等^[56]采用黄孢原毛平革菌对聚合 B-411、R-481 及 Y-6063 种聚合染料进行了脱色研究,发现该脱色过程是一个与木质素降解相关的二级代谢降解过程,并且,其降解速率很慢,需要 8 d 才能完全降解。Martins 等^[57]利用黄孢原毛平革菌对偶氮染料进行了降解研究,发现该菌株对染料降解效果与染料分子的结构明显相关。Radha 等^[58]采用酸性橙、甲基紫、刚果红、亚甲基蓝、酸性红 114、品红及酸性绿等染料为目标污染物,采用黄孢原毛平革菌来降解这些染料,研究可知,当温度为 35℃、pH 值为 4~5、接种量为 2 mL (16 万·mL⁻¹细胞)时,该菌株对所有染料的脱色率都超过 75%。尽管真菌脱色染料具有较明显优势,但是由于真菌生长比较缓慢,需要接种大量菌种,才能获得较大生物量,并且,真菌适宜在偏酸性环境中生长,它对含碱性染料废水脱色效率比较差;此外,真菌对于染料降解,大多数属于次生代谢,降解相关酶需要培养很长时间才能产生,且产量也较低,这些局限性对真菌法治理染料废水起到严重限制作用。

3.2 细菌处理染料废水

细菌具有生长较快、易大量获得、易产生大量降解相关酶、降解染料效率高等优点,一直得到研究工作者的关注。Khalid 等^[59]对 288 株偶氮染料降解菌进行筛选,从中筛选了 6 株高效偶氮染料降解菌。其中, *Shewanella putrefaciens* 菌株和 AS96 菌株在静止条件下,能够在 4 h 内,对 50 mg·L⁻¹的酸性红 88、直接红 81 完全降解脱色;在 6 h 内,对活性黑 5 完全降解脱色;在 8 h 内,对分散橙 3 彻底矿化脱色。实验发现这些高效降解菌株,对染料废水的生物治理具有广阔的发展前景。文献报道结果显示,尽管细菌对染料的脱色具有高效性,然而其脱

色效率与操作条件关系很密切。细菌对染料废水进行生物脱色的影响因素主要有染料浓度、pH 值、温度、碳氮源、金属离子、溶氧量、染料电子供体和结构等^[60]。尽管细菌对染料脱色的影响因素很多,但是为了更好地指导生产实际,研究工作者往往采用传统的单因素优化降解脱色工艺条件,然而该法费时费力,并且也很难获得最优化操作工艺及条件。作为一种新的优化操作参数的方法被称为统计学法,它不仅可以用最少的实验组,获得最优化操作参数,而且能够对操作因素间交互作用进行探究,所以该方法将越来越受到研究工作者的青睐。

4 染料废水处理方法存在的问题及发展趋势

尽管物理法、化学法及生物法能有效地降低废水中染料的浓度,降低染料废水对生态环境及人体健康的危害,然而各种处理方法都存在各自的优点和缺陷。这些方法仍然存在很多关键科学技术难题,这阻遏了它们在工业化方面应用,有待于从 3 个方面进行改善:(1) 染料废水排放量很大,毒性高的废水流入水体内,通过降解法处理的染料废水,可能产生比母体化合物具有更大毒性的物质,就染料废水来讲,究竟应把产物控制在什么状态,将是环境研究者所面临的理论难题。(2) 对于复杂难降解有机物的矿化、色度的脱除,依然存在技术困难;在染料废水降解过程中,各种染料污染物,又遵循哪种降解规律,也是亟待解决的降解机理难题。(3) 环境工作者在大多数情况下,主要集中于将各类处理工艺与染料污染物随机组合上,仍缺乏面对染料污染物分类性、系统性研究;尽管有些研究者注意到按染料分子结构来开发废水处理方法,但是,他们也忽略了对三苯基甲烷、偶氮染料、蒽醌染料类三大染料横向对比进行研究的思路。综上所述,要想实现染料废水的矿化和脱色高效处理,需要从染料分子微观结构着手,分析研究其降解机理,并研发针对性较高的染料废水处理方法和技术,特别是多种方法联合应用,或者研究高新技术必将成为染料废水处理的发展目标。

参考文献 (References)

- [1] 石泰山. 印染废水处理及其资源化利用[J]. 印染, 2013 (23): 49-52.
- [2] 罗灯洪, 郑庆康, 苏祐, 等. 活性染色废水的均相催化臭氧脱色[J]. 印染, 2010(21): 8-13.
- [3] Barka N, Qourzal S, Assabbane A, et al. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated-wovenpaper[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemis Try, 2008, 195(2/3): 346-351.
- [4] Wang H Y, Niu J F, Long X X, et al. Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(4): 386-392.
- [5] Azbar N, Yonar T, Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent[J]. Chemosp Here, 2004, 55: 35-43.
- [6] Brillas E, Boye B, Banos M A, et al. Electrochemical degradation of chlorop Henoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by he. Erox-coagulation method[J]. Chemosp Here, 2003, 51: 227-235.
- [7] Ventura A, Jacquet G, Bermond A, et al. Electro-chemical generation of the Fenton's reagent application to atrazine degradation[J]. Water research, 2002, 36: 517-3522.
- [8] Lage Liane E C, Geraldo L Sant Anna Jr, Nobrega R. Molecular weight distribution of chlorolignin in bleached kraft effluent by GPC and ultrafiltration[J]. Bioresource Technology, 1999, 68: 63-70.
- [9] Isah A U, Abdullaheem G, Bala S, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I.Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 102: 265-273.
- [10] Hadi P, Yeung K Y, Barford J, et al. Significance of "effective" surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3 (2): 1029-1037.
- [11] 徐恩兵, 李坤权, 朱志强, 等. 双孔介孔碳的合成及其对亚甲基蓝的吸附[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 137-143.
- [12] 张晋峰, 张莹琪. 花生壳活性炭吸附染料废水中结晶紫的研究[J]. 节水灌溉, 2015(4): 52-54.
- [13] 淡玄玄, 李小敏. 光波辅助核桃壳活性炭吸附孔雀石绿性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(1): 137-143.
- [14] 刘恩华, 王家富, 魏飞. 管式超滤+纳滤技术处理分散染料废水中试研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(2): 96-99.
- [15] Dong Y N, Su Y L, Chen W J, et al. Ultra-filtration enhanced with activated carbon adsorption for efficient dye removal from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(5): 863-869.
- [16] Soma C, Rumeau M, Sergent C. Use of mineral membranes in the treatment of textiles effluents[C]//Pore 1st International Conference of Inorganic Membranes, Montpellier, 1989: 523-526.
- [17] 刘艳, 解立平, 费学宁, 等. 一体式光催化-膜分离反应器处理酸性红 B 染料废水[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(2): 60-64.
- [18] 张秀蓉, 龚继来, 曾光明, 等. 磁性氧化石墨烯制备及去除水中刚果红的研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33 (8): 1379-1385.
- [19] Bonetto L R, Ferrarini F, de Marco C, et al. Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015(6): 11-20.
- [20] 陈文松, 韦朝海. 磁种混凝-高梯度磁分离技术的印染废水处理[J]. 水处理技术, 2006, 32(11): 58-60, 65.
- [21] 王爱民, 杨立红, 张素娟. 电化学方法治理含染料废水的现状与进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(8): 4-7.
- [22] 杨蕴哲, 杨卫身, 杨凤林, 等. 电化学法处理高含盐活性艳蓝 KN-R 废水的研究[J]. 化工环保, 2005, 25(3): 178-181.
- [23] Kariyajjanavar P, Jogtappa N, Nayaka Y A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 952-961.
- [24] Ozcan A, Sahin Y, Savas K A, et al. 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]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 616(1/2): 71-78.
- [25] Yao Ye, Li Kan, Chen Si, et al. Decolorization of Rhodamine B in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO₂ nanotubes electrode[J]. Chem-

- ical Engineering Journal, 2012, 187: 29–35.
- [26] Pera–Titus M, Garcia–Molina V, Banos M A, et al. Degradation of chlorop Henols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47: 219–256.
- [27] Wang R, Chen C L, Gratzl J S. Dechlorination of chlorop Henols found in pulp bleach plant E–1 effluents by advanced oxidation processes[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 897–906.
- [28] Kusvuran E, Gulnaz O, Samil A, et al. Decolorization of malachite green, decolorization kinetics and stoichiometry of ozone–malachite green and removal of antibacterial activity with ozonation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 133–143.
- [29] 赵俊娜, 李贵霞, 刘曼, 等. 臭氧氧化法处理模拟染料废水影响因素及降解动力学研究[J]. 河北科技大学学报, 2014, 35(3): 296–302.
- [30] Sun S P, Li C J, Sun J H, et al. Decolorization of an azodye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1052–1057.
- [31] Kang S F, Liao C H, Chen M C. Pre–oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process[J]. Chemosphere, 2002, 46(6): 923–928.
- [32] Zhang J, Wang S, Guo Y, et al. Supercritical water oxidation of polyvinyl alcohol and desizing wastewater: Influence of NaOH on the organic decomposition[J]. Journal of environmental sciences(China), 2013, 25(8): 1583–1591.
- [33] 崔玉民, 白翠冰, 苗慧, 等. 石墨相氮化碳与半导体光催化剂复合研究进展[J]. 水处理技术, 2018, 44(9): 1–6.
- [34] 崔玉民, 殷榕灿, 师瑞娟, 等. CNB–BA 光催化剂的制备及其性能研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(3): 129–133.
- [35] Sun J H, Dong S Y, Wang Y K. Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell–shaped ZnO microcrystal photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 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 baue–9 from contaminated water [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 28(1/2): 92–96.
- [37] 崔玉民, 孙倩, 李慧泉, 等. $C_3N_4/ZnO/Fe_2O_3$ 复合光催化剂的制备及性能[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版), 2015, 32(1): 24–28.
- [38] 张文保, 崔玉民, 李慧泉, 等. $Bi_2O_3/g-C_3N_4$ 复合催化剂的制备及其性能研究[J]. 阜阳师范学院学报(自然科学版), 2015, 32(1): 29–34.
- [39] Cao J, Xu B Y, Lin H L, et al. Novel heterostructure $Bi_2S_3/BiOI$ photocatalyst: Facile preparation, characterization and visible light photocatalytic performance[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(37): 11482–11490.
- [40] Li H Q, Cui Y M, Hong W S. High photocatalytic performance of $BiOI/Bi_2WO_6$ toward toluene and Reactive Brilliant Red[J]. Applied Surface Science, 2013, 264(6): 581–588.
- [41] Cao J, Xu B Y, Lin H L, et al. Chemical etching preparation of $BiOI/BiOBr$ heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185/186(4): 91–99.
- [42] Liu G M, Zhao J C, Hidaka H. ESR spin–trapping detection of radical intermediates in the TiO_2 –assisted photooxidation of sulforhodamine B under visible irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 133(1/2): 83–88.
- [43] Liu G M, Li X Z, Zhao J C. Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO_2 dispersions under visible illumination: An experimental and theoretical examination [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 153(1/2): 221–229.
- [44] Li Huiquan, Liu Yuxing, Cui Yumin, et al. Facile synthesis and enhanced visible–light photoactivity of $DyVO_4/g-C_3N_4$ composite semiconductors[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 426–432.
- [45] Fettkenhauer Ch, Clavel G, Kailasam K, et al. Facile synthesis of new, highly efficient SnO_2 /carbon nitride composite photocatalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Green Chemistry, 2015, 17(6): 3350–3361.
- [46] Kumar S, Baruah A, Tonda S, et al. Cost–effective and eco–friendly synthesis of novel and stable N–doped $ZnO/g-C_3N_4$ core–shell nanoplates with excellent visible–light responsive photocatalysis[J]. Nanoscale, 2014, 6(9): 4830–4842.
- [47] He Y M, Zhao L H, Wang Y J, et al. Recent advances on the development of antibacterial polysaccharide–based materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169: 50–57.
- [48] He Y M, Cai J, Li T T, et al. Synthesis characterization,

- and activity evaluation of $\text{DyVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites under visible-light irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 14729–14737.
- [49] Zhang J S, Zhang M W, Yang C, et al. Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 4121–4125.
- [50] Zhou S, Liu Y, Li J M, et al. Facile in situ synthesis of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)- N-TiO_2 heterojunction as an efficient photocatalyst for the selective photoreduction of CO_2 to CO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158/159: 20–29.
- [51] 梁波, 徐金球, 关杰, 等. 生物法处理印染废水的研究进展[J]. *化工环保*, 2015, 35(3): 259–266.
- [52] 陈文华, 李刚, 许方程, 等. 染料废水污染现状及处理方法研究进展[J]. *浙江农业科学*, 2014(2): 264–269.
- [53] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent, a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77: 247–255.
- [54] 徐文东, 文湘华. 微生物在含染料废水处理中的应用 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(2): 9–16.
- [55] Fu Y, Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 79: 251–262.
- [56] Glenn J K, Gold M H. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 45: 1741–1747.
- [57] Martins M A M, Ferreira I C, Santos I M, et al. Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Journal of Biotechnology*, 2001, 89: 91–98.
- [58] Radha K V, Regupathi I, Arunagiri A, et al. Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 3337–3345.
- [59] Khalid A, Arshad M, Crowley D E. Accelerated decolorization of structurally different azo dyes by newly isolated bacterial strains[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 78: 361–369.
- [60] Pearce C I, Lloyd J R, Guthrie J T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review[J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 58: 179–196.

The progress of treatment methods of dye wastewater

CUI Yumin, YIN Rongcan

Anhui Provincial Key Laboratory for Degradation and Monitoring of Pollution of the Environment, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, China

Abstract The rapid development of dyestuff industry increases the emissions of the dye wastewater, gradually aggravating the pollution in the environment and posing a great threat to the human health. So it is important to develop effective methods to clean the dye wastewater. Various new materials and new processes are involved in physical methods (the activated carbon adsorption method, the membrane separation technology, and the magnetic separation technology), chemical methods (the electrochemical process, the chemical oxidation process) and biological methods (the dye wastewater treatment by fungi, the dye wastewater treatment by bacteria), as reviewed in this paper, focusing on the physical methods and the chemical methods. The main problems in the process of the dye wastewater treatment and the development trend are put forward.

Keywords dye wastewater; treatment process; photocatalytic oxidation process ●



(责任编辑 卫夏雯)