

分类号：
学 号：20222107016

密 级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



多糖基三嗪衍生物的合成及其在棉染废水处理 的应用

学 位 申 请 人	周瑞超
指 导 教 师	史玉琳 教授 白兰莉 副教授
申请学位门类级别	材料与化工硕士
学 科 、 专 业 名 称	材料与化工
研 究 方 向	功能高分子材料
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

分类号：
学号：20222107016

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文

多糖基三嗪衍生物的合成及其在棉染废水处理 的应用

学位申请人	周瑞超
指导教师	史玉琳 教授 白兰莉 副教授
申请学位门类级别	材料与化工硕士
学科、专业名称	材料与化工
研究方向	功能高分子材料
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

**Synthesis of polysaccharide triazine derivatives and their application
in cotton dyeing wastewater treatment**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

Ruichao Zhou

Dissertation Supervisor:

Professor Yulin Shi, Lanli Bai

June, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：**周瑞超**

时间： 2025 年 5 月 17 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：**周瑞超**

时间： 2025 年 5 月 17 日

导师签名：**史玉琳 白兰莉**

时间： 2025 年 5 月 17 日

摘要

活性染料凭借其价格低廉与颜色鲜艳的优点，在印染领域具有巨大的商业价值，故而成为棉染过程中最常见的着色剂。在棉染过程中，活性染料通过在碱性条件棉纤维表面的-O⁻结合实现固色，因此需要引入 Na⁺屏蔽活性染料表面的-SO₃⁻，从而降低分子间斥力，提高匀染性与固色率。这一过程伴随活性染料水解的副反应，产生的印染废水含有大量硫酸钠、氯化钠与水解染料。直接排放入自然界会严重降低水质、造成土壤盐碱化。在传统水处理工艺中，大量无机盐与水解染料被视为废弃物而分离，这无疑是资源的浪费。如何分离并回收利用污染物，是降低棉染废水排放的关键要素。本文针对以上问题，通过构筑环境刺激响应型多糖基材料，实现印染废水在印染工艺中的脱色与回用，包括以下三部分：

(1) 利用低 pH 下质子化的 2,4-二(乙胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪 (BECT) 接枝淀粉成功制备一种新型的 pH/盐响应型絮凝剂 2,4-二(乙胺基)-1,3,5-三嗪接枝淀粉 (ETST)，用于去高盐棉染废水中的活性染料。聚合物链依靠 pH 改变表面电荷密度，实现对染料的絮凝。通过考察不同要素对絮凝的影响，证明 ETST 絮凝过程中静电中和占主导作用。此外，调节 pH 与盐含量能够诱导 ETST 发生絮凝-吸附转变，拓宽絮凝窗口的同时减少絮凝剂在水体中的残留。过滤絮体后的高盐废水可重新用于棉染，在三个循环的染色工艺中，连续重复使用的再生水上染效果与新鲜水接近，可实现高盐废水在染色工艺中的回收利用，降低高盐废水排放。

(2) 利用极性更强的 2,4-二(仲丁胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪 (SACT) 接枝淀粉成功制得 pH 响应型萃取剂 2,4-二(仲丁胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪接枝淀粉 (STST)。STST 表现出良好的抗温度干扰能力，高温下染料去除能力下降小，优于传统萃取剂，推测 STST 在温度诱导下发生萃取-吸附转变，实现在高温吸附染料，兼具萃取的高效与吸附的耐高温，利于处理高温印染废水。此外，STST 表现出良好的再生性能，仅需极少量 NaOH 即可实现染料的解吸，成功实现了废染料的回收。再生的萃取剂在 5 个循环内仍保持良好的萃取性能。在三个循环的染色工艺中，再生水回用上染效果与新鲜水接近，再生染料对羊毛染色效果也符合商业需求。

(3) 利用低 pH 下质子化的 2,4-二(二甲胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪 (BDAT) 与棉纤维反应制备了一种新型的阳离子纤维，2,4-二(二甲胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪接枝棉纤维 (BDCT)。BDCT 可直接使用高温高盐印染废水中的水解染料进行上染，也可在低 pH 下不添加额外无机盐助剂直接进行无盐染色。通过不同的染色试验，对 BDCT 对上染性能进行评估。BDCT 在水解染料染色与新鲜染料无盐染色下均可实现 98% 以上的总上染率。BDCT 无盐染色最佳条件的竭染率、固色率、总上染率与色强均优于普通棉纤维传统工艺染色，且完全避免了盐碱废水的产生。

关键词：絮凝；萃取；水解染料回用；盐水回用；无盐染色

Abstract

The recycling of reactive dyes is of great commercial value in the dyeing and printing field due to their low cost and bright colors, and thus they have become the most common colorants in cotton dyeing. During the cotton dyeing process, reactive dyes are fixed on the cotton fiber surface through the $-O^-$ binding under alkaline conditions. Therefore, Na^+ is introduced to shield the $-SO_3^-$ on the surface of reactive dyes, thereby reducing the intermolecular repulsion and improving the uniformity and fixation rate. This process is accompanied by the side reaction of dye hydrolysis, resulting in dyeing wastewater containing a large amount of sodium sulfate, sodium chloride and hydrolyzed dyes. Direct discharge into nature will seriously reduce water quality and cause soil salinization. In traditional water treatment processes, a large amount of inorganic salts and hydrolyzed dyes are separated as waste, which is undoubtedly a waste of resources. How to separate and recycle pollutants is a key factor in reducing the discharge of cotton dyeing wastewater. This paper addresses the above problems by constructing environmentally responsive polysaccharide-based materials to achieve the decolorization and reuse of dyeing wastewater in the dyeing process, including the following three parts:

(1) A novel pH/salt-responsive flocculant, 2,4-di(ethylamino)-1,3,5-triazine grafted starch (ETST), was successfully prepared by grafting 2,4-di(ethylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine (BECT) onto starch under low pH conditions. The polymer chain changes the surface charge density by pH to achieve flocculation of dyes. By investigating the influence of different factors on flocculation, it was proved that electrostatic neutralization plays a dominant role in the ETST flocculation process. In addition, adjusting pH and salt content can induce the flocculation-adsorption transition of ETST, broadening the flocculation window while reducing the residual flocculant in the water. The high-salt wastewater after filtering the flocs can be reused in cotton dyeing. In three cycles of dyeing processes, the continuous reuse of regenerated water has a dyeing effect close to that of fresh water, achieving the recycling and reuse of high-salt wastewater in the dyeing process and reducing the discharge of high-salt wastewater.

(2) A pH-responsive extractant, 2,4-di(n-butylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine grafted starch (STST), was successfully prepared by grafting 2,4-di(n-butylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine (SACT) onto starch. STST shows good resistance to temperature interference, with a small decrease in dye removal capacity at high temperatures, outperforming traditional extractants. It is speculated that STST undergoes an extraction-adsorption transition under temperature induction, achieving dye adsorption at high temperatures while maintaining the efficiency of extraction and the high-temperature resistance of adsorption, which is beneficial for treating high-temperature dyeing wastewater. In addition, STST shows good regeneration performance, and only a small amount of NaOH is needed to desorb the dyes, successfully achieving the

recovery of waste dyes. The regenerated extractant maintains good extraction performance within five cycles. In three cycles of dyeing processes, the reuse of regenerated water has a dyeing effect close to that of fresh water, and the regenerated dyes also meet commercial requirements for dyeing wool.

(3) A novel cationic fiber, 2,4-di(dimethylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine grafted cotton fiber (BDCT), was prepared by reacting 2,4-di(dimethylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine (BDAT) with cotton fibers under low pH conditions. BDCT can be directly dyed with hydrolyzed dyes in high-temperature and high-salt dyeing wastewater, or dyed without additional inorganic salt auxiliaries at low pH. Through different dyeing experiments, the dyeing performance of BDCT was evaluated. BDCT can achieve a total dye uptake rate of over 98% in both hydrolyzed dye dyeing and fresh dye dyeing without salt at low pH. The exhaustion rate, fixation rate, total dye uptake rate and color strength of BDCT salt-free dyeing under the optimal conditions are all superior to those of traditional dyeing of ordinary cotton fibers, and it completely avoids the generation of salt and alkali wastewater.

Key words: Flocculation; Extraction; Hydrolyzed dye reuse; Salt water reuse; salt-free dyeing

目录

摘要	I
Abstract	II
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 印染废水污染溯源	1
1.3 降低印染废水中染料含量的方法	3
1.3.1 絮凝法	3
1.3.2 吸附法	4
1.3.3 萃取法	5
1.4 降低印染废水中盐含量的方法	6
1.4.1 分离盐与废水	6
1.4.2 回用高盐废水	7
1.4.3 无盐染色	8
1.5 本课题的设计理念	9
1.6 本课题的研究意义及研究内容	10
1.6.1 本课题的研究意义	10
1.6.2 本课题的研究内容	11
第 2 章 pH/盐响应型絮凝剂的合成及在高盐废水中的应用	13
2.1 引言	13
2.2 实验材料与仪器	14
2.2.1 实验原料及试剂	15
2.2.2 实验仪器	15
2.3 实验方法	16
2.3.1 制备阳离子醚化剂 BECT 的方法	16
2.3.2 制备絮凝剂 ETST 的方法	16
2.3.3 ETST 溶液的 pH 响应性及可逆性	17
2.3.4 ETST 溶液的盐响应性, 可逆性及残留率	17
2.3.5 ETST 的脱色实验	18
2.3.6 ETST 的高盐废水染色实验	18
2.4 结果与讨论	20
2.4.1 结构表征	20

2.4.2 ETST 的溶液性质	22
2.4.3 絮凝实验	26
2.4.3.3 SO_3^- 对于 ETST 絮凝性能的影响	30
2.4.4 絮凝剂的再生	31
2.4.5 高盐印染废水的回收	32
2.5 本章小结	33
第 3 章 pH 响应型萃取剂的合成及对水解染料的回收再利用	35
3.1 引言	35
3.2 实验材料与仪器	36
3.2.1 实验原料及试剂	36
3.2.2 实验仪器	37
3.3 实验方法	37
3.3.1 制备阳离子醚化剂 BECT 的方法	37
3.3.2 制备萃取剂 STST 的方法	37
3.3.3 STST 溶液的萃取与反萃取实验	38
3.4 结果与讨论	39
3.4.1 结构表征	39
3.4.2 pH 对 STST 萃取性能的影响	41
3.4.3 时间 STST 对萃取性能的影响	42
3.4.4 O/A 对 STST 萃取效果的影响	43
3.4.5 萃取剂浓度对萃取效果的影响	44
3.4.6 盐浓度对萃取效果的影响	45
3.4.7 染料浓度对萃取效果影响	45
3.4.8 温度对萃取性能的影响	46
3.4.9 萃取剂与活性炭联用工艺对萃取性能的影响	47
3.4.10 STST 反萃取实验	48
3.4.11 高盐废水的回收利用及染料的回收利用	50
3.5 本章小结	52
第 4 章 新型阳离子棉纤维的合成及其对新鲜/水解染料染色研究	54
4.1 引言	54
4.2 实验材料与仪器	55
4.2.1 实验原料及试剂	55
4.2.2 实验仪器	55
4.3 实验方法	55

4.3.1 制备阳离子醚化剂 BDAT 的方法.....	55
4.3.2 制备阳离子棉纤维 BDCT 的方法.....	56
4.3.3 BDCT 染料废水循环染色实验.....	57
4.3.4 BDCT 无盐染色实验.....	57
4.4 结果与讨论.....	57
4.4.1 结构表征.....	58
4.4.2 新鲜染料与水解染料结构表征.....	59
4.4.3 BDCT 的水解染料上染实验.....	60
4.4.4 BDCT 无盐染色实验.....	67
4.5 本章小结.....	71
第 5 章 结论与展望.....	72
5.1 结论.....	72
5.2 展望.....	73
参考文献.....	74
致谢.....	84
作者简介.....	85

第1章 绪论

1.1 引言

自新中国成立以来,我国印染纺织行业高速发展,印染行业现今已处于国民支柱产业地位。但是,伴随其产能、产值的提高,印染行业产生的污染物总量亦逐年提高。当前印染行业废水产生量高居我国41个工业产业第三之位,年排放量高达20亿吨^[1]。印染废水体积大、有机物含量高、显色度高、组成成分复杂,直接排放进水体中会显著改变水体pH,加剧水体富营养化程度,致使水体中藻类大量繁殖,挤占其他水生生物的生存空间;并且,印染废水潜在的致癌性与遗传毒性也危及周边居民的人身安全^[2]。因此,降低印染废水中污染物含量,使废水符合排放标准,是现今印染行业必须解决的问题。常见的脱除废水中的有机染料的方式包括絮凝^[3]、吸附^[4]、萃取^[5]、膜分离^[6,7]与电芬顿^[8]等方法。具体至印染废水,还需从其具体成分入手,寻求最为合适的水处理方法,如图1-1所示^[9]。

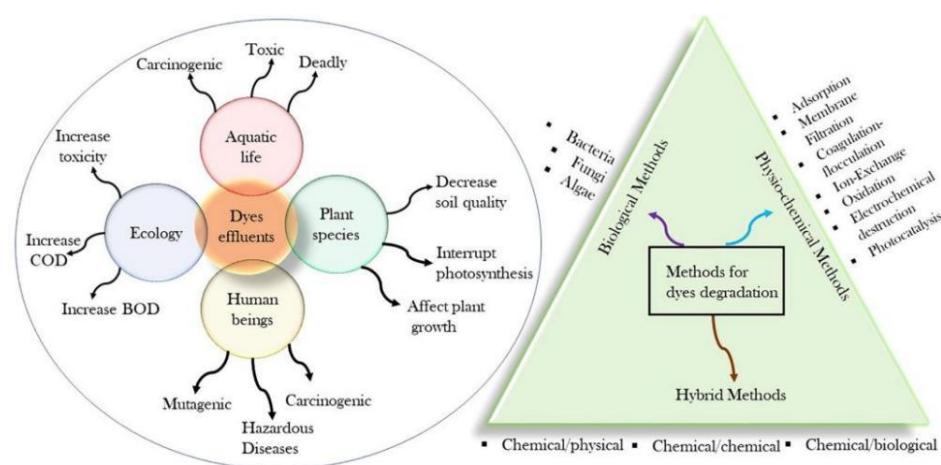


图 1-1 印染废水的危害及处理方式^[9]

Fig. 1-1 The hazards and treatment methods of dyeing wastewater^[9]

1.2 印染废水污染溯源

巨量的废水排放来源于印染行业自身高耗水量、高耗染料量与高耗无机盐助剂量的缺点,这些缺点与印染采用的工艺有关。浸染是当前印染行业最常用的工艺之一,依靠待染织物在染液中与染料分子发生相对运动,通过氢键、共价键、离子键等形式固定染

料分子^[10]，从而使染料均匀覆盖在织物的高分子骨架表面，溶液中的染料浓度不断降低^[11]，这一工艺被广泛运用于棉染与羊毛染色中。

以棉染为例，活性染料凭借其价格低廉与颜色鲜艳的优点，在棉花制品的印染领域具有巨大的商业价值，故而成为棉染过程中最常见的着色剂^[12]。活性染料分子上的 N 原子呈现出较强吸电子能力，使与之相连的 C 原子呈现正电性，而棉花主要组成结构为纤维素，纤维素表面富含活泼的羟基(-OH)基团，染料分子上的-C⁺易与棉纤维表面的-OH 发生亲核取代，生成-C-O-共价键；此外，不少染料中含有砒类结构（如活性蓝 192 与活性黑 5），也易与纤维表面的羟基形成共价键，从而使染料被固定在织物表面^[13]，如图 1-2 所示^[14]。由于染料分子中 N 原子较多，因此亲核取代过程占据主导，而这一过程依赖于织物提供负电子基团，因此必须在碱性条件下进行反应。

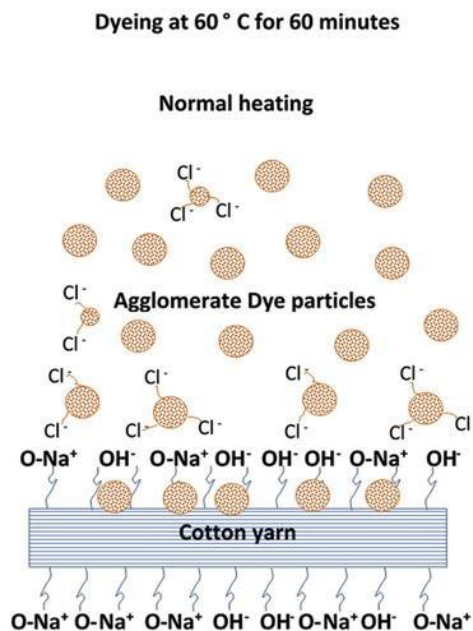


图 1-2 活性染料上染棉纤维的机理^[14]

Fig. 1-2 The mechanism of dyeing cotton fibers with reactive dyes^[14]

但是，长期处于强碱性条件会诱导染料与纤维间已形成的共价键断裂^[15]，这使得活性染料上染过程中不能完全被固定于棉纤维表面，部分染料游离在溶液中；此外，羟基碱性条件下电离产生的-O⁻与溶液中 H₂O 分子上的-OH 与棉纤维上的-OH 竞争亲核取代，使得大量尚未固定在棉纤维上的染料分子发生水解反应，导致染料反应位点失活^[16]，新鲜染料变为水解染料，难以直接从水中分离，造成溶液色度与总碳含量的提升。在实际印染过程中，染料损失率高达 10%-50%^[17]。尽管活性染料废水中含有大量染料分子，但失活染料分子即使重新回收也无法直接用于棉染^[18]，大量废染料成为印染废水亟需解决的核心之一。常用的印染废水的染料脱除方法包括絮凝法^[19]、吸附法^[20]、萃取法^[21]等等。

除此以外, 由于染料分子表面的 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 具有电负性, 与 $-\text{O}^-$ 发生互斥作用降低上染能力, 为抵消染料阴离子基团的影响, 需要在印染体系中引入大量游离的阳离子, 通常为 Na^+ , 用于屏蔽染料分子上的负电子基团^[22]。这一过程不可避免地在水体系引入大量无机盐。在传统棉染行业中, 通常添加食盐(NaCl)或元明粉(Na_2SO_4)作为上染助剂, 根据工艺不同水中的盐含量可达 $30 - 90 \text{ g/L}$ ^[23]。此外, 由于需要额外添加碱剂作为固色助剂、添加 Na_2CO_3 作为染料分散剂, 溶液中实际 Na^+ 含量更高于理论值^[24]。即使将印染废水中的染料完全除尽, 高浓度的盐碱废水直接排放至环境中时亦会造成严重的环境破坏。由于与周边环境中的液体存在渗透压, 印染废水会导致土壤溶液中的钠浓度提高, 从而引发粘土膨胀和分散、土壤物理结构的丧失, 最终造成土壤盐碱化, 破坏耕地能力^[25]。除了对环境的直接破坏, 高碱性盐浓度的水溶液环境亦加剧了染料的水解, 致使游离在水中的废染料浓度提高, 使印染废水处理成本提高^[26]。目前降低印染废水的盐浓度的方法主要有三种: 第一, 通过其他水处理方式与膜分离技术联用, 分别分离染料、无机盐与水溶液^[27]; 第二, 循环利用高盐废水, 清除水中有机污染物后, 将澄清的高盐废水循环利再用于染色^[28]; 第三, 通过改良印染工艺, 实现无盐染色, 在根源上降低印染废水中盐的含量^[29]。

1.3 降低印染废水中染料含量的方法

1.3.1 絮凝法

絮凝是水环境中悬浮颗粒物聚集与破碎的综合过程, 絮凝剂通过诱导溶于水中或分散于水中的污染物相互附着, 聚集形成悬浮颗粒, 通过重力作用从水中自然沉降^[30]。对于印染废水中的废染料而言, 阴离子染料可溶性来源于表面的 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ ^[31]基团, 阳离子染料可溶性来源于表面含有的 $-\text{N}^+$ ^[32]基团, 絮凝剂可通过其分子表面带相反电性的基团, 与染料分子发生静电中和, 生成在水溶液中整体呈现电中性的微粒^[33], 从而破坏染料的亲水性; 疏水的微粒碰撞、粘合, 形成悬浮在水中的微絮体, 微絮体间通过桥接、扫拂等作用形成具有更大体积与密度的絮体, 通过絮体沉降实现染料与水溶液的分离^[34]。

目前工业絮凝剂存在水体残留率高的缺点, 这是由于絮凝剂自身亲水性与絮体再稳导致。当絮凝剂过量时, 絮体表面电中性被破坏, 整体呈现正/负电性, 絮体重新与水分子形成氢键结构, 发生再稳溶于水; 同时未结合染料的游离絮凝剂因自身亲水性溶于水, 无疑引入新的污染物^[35-37]。研发可调控亲疏水平衡的刺激响应型絮凝剂为当前印染废水用絮凝剂领域的热门研究。Zhang 等研究的 pH 响应型絮凝剂 CIS 通过在疏水的羧甲基纤维素表面引入亲水衣康酸基团实现在 $\text{pH} = 4 - 10$ 范围内具有 92.1% 的最大染料去

除率，由于骨架的疏水性足够强，聚合物间交联网络促进絮体间形成桥接作用，絮凝剂再稳提供的亲水性不足以完全抵消聚合物网络局部疏水作用，絮凝剂过量时染料去除率下降缓慢，仍可保持 80% 以上的染料去除率^[38]。Ran 等研发的温度响应型絮凝剂 TISS 呈现不可逆的 LCST 型响应，TISS 利用淀粉链上的三嗪和苯环通过 π - π 堆积相互作用，加热后形成稳定存在的刚性网络壳，阻断亲水链段与 H₂O 的接触，降低絮凝剂在水中的残留^[39]。Wang 等研究的盐响应型絮凝剂 SSF，在高盐环境下，SO₄²⁻屏蔽 SSF 表面的-N⁺，聚合物链间静电互斥造成的舒展亲水状态被破坏，絮凝剂吸附染料后迅速团聚沉降，从而实现在水中溶解度的降低^[40]（如图 1-3 所示）。传统工业的印染废水自身具备较高的盐浓度，具有盐析效应的絮凝剂在水中易析出。但由于构成絮凝剂的聚合物表面仍带有电荷效应，析出的聚合物间仍发生同性互斥，形成的微小颗粒体积小、比表面积大，可以视作絮凝剂由单一絮凝作用向纳米吸附剂转变，这一过程的机理目前仍无系统化的理论阐述，具有广阔的研究价值。

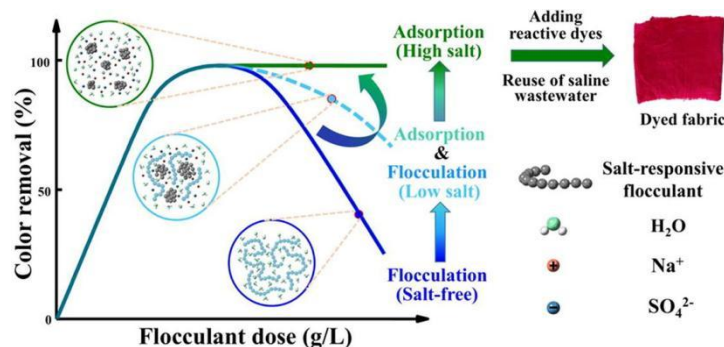


图 1-3 盐对于絮凝剂 SSF 的影响^[40]

Fig. 1-3 The effect of salt on flocculant SSF^[40]

1.3.2 吸附法

吸附凭借其能耗低、操作简单、效率高、行为环保等优点成为最常见的处理印染废水的手段之一^[41]，目前常用的吸附剂包括无机吸附剂与高分子吸附剂^[42]，吸附机制涉及范德华力， π - π 堆积，疏水相互作用，氢键和静电相互作用^[43]。传统无机吸附剂以粘土、活性炭、高岭土、膨润土、沸石等为基体^[44]，传统天然吸附剂以壳聚糖、明胶、海藻酸钠等天然大分子为基体^[45]，其表面天然具有的多孔结构提供了广阔的比表面积，通过原位吸附的方式使染料分子附着在吸附剂的孔隙中^[46]。由于这一过程依赖物理吸附，传统无机吸附剂与高分子吸附剂在复杂条件下抗干扰能力差，具有在碱性环境下易被破坏、对特定污染物选择性差等缺点^[47]，且不可再生，一次使用后即携带染料作为固废一起被排出。为增强吸附剂对复杂印染废水的适应性，一般通过对其进行化学改性，制备成具

有化学反应位点的纳米吸附剂或水凝胶吸附剂。

Li 等制备的合成了一种新型的两性耐盐聚合物水凝胶吸附剂 STZP，通过调节 pH 可实现溶胶-凝胶转变，构筑双物理交联的水凝胶网络，由于水凝胶在形成之时以完全分散在水中，因此与废水接触瞬间能实现几乎全表面吸附，相比于纳米吸附剂具有更为快速的吸附速度与更高的瞬时吸附量，对活性艳红 K-2BP 的最大吸附量可达 2087 mg/g，此外，通过调节 pH 可实现染料的捕获与释放，使得水凝胶具备良好的再生能力^[48]，如图 1-4 所示。Rao 等开发了一种新型表面分子印迹聚合物 Alizarin/SMIPs 具有特定的印迹空腔，通过把控这些空腔与靶分子的空间结构、官能团和大小相匹配，从而通过“分子记忆”效应促进对这些靶标的精确识别，作为一种染料废水吸附剂，能从水中选择性吸附茜素类染料，并实现吸附剂的再生与循环利用^[49]。

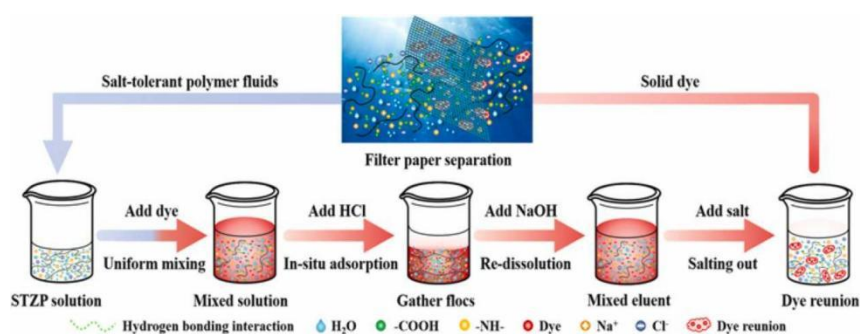
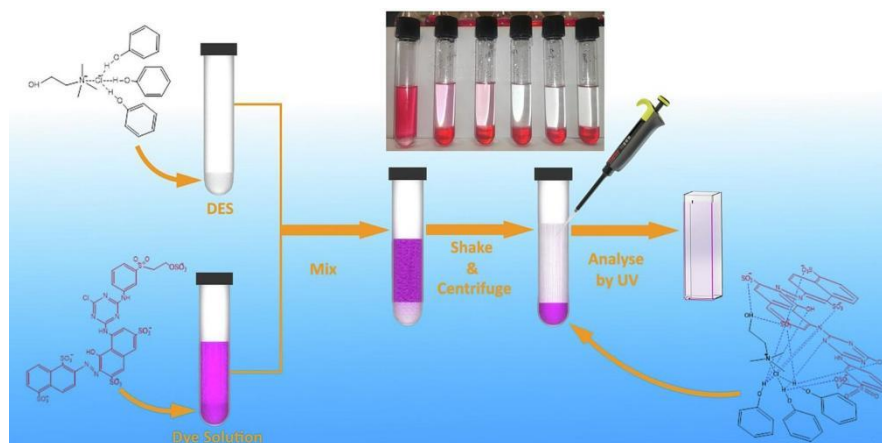


图 1-4 高浓度染色废水中水凝胶吸附剂回收再利用的示意图^[48]

Fig. 1-4 Schematic representation of recycle and reuse of hydrogel adsorbent from highly concentrated dyeing wastewater^[48]

1.3.3 萃取法

萃取法利用待分离污染物在水中和萃取剂中理化性质的差异性，能快速、有效地将污染物从水相中富集到另一相，具有组成成分简单、成本低、回收率和富集系数高、可实现全流程自动化等优点，在印染废水处理领域具有巨大潜力^[50]。萃取可分为物理萃取与化学萃取两种，物理萃取通过污染物在两相的溶解度差异，实现污染物在萃取相中的扩散^[51]，化学萃取需要萃取剂在两相的存在溶解度差异，同时萃取剂与污染物之间发生离子络合，使萃取目标与溶剂中的配体接触并发生配位反应，形成稳定的络合物，从而使得污染物被固定在萃取剂同一相中^[52]，如图 1-5 所示^[53]。

图 1-5 萃取剂与染料的缔合机理^[53]Fig. 1-5 The binding mechanism between extractants and dyes^[53]

对于印染废水而言，活性染料分子具有高水中溶解度的特点，特性使得其很难单纯通过物理萃取的方式扩散至另一有机溶液中，通常需要萃取剂与染料分子上的带电性的官能团间发生离子络合，才可实现萃取。Yu 等以 SK、TOA、CA 为有机相，萃取染料特龙黄 4R，但温度仅升高至 60 °C，染料萃取率即从 96.3% 下降至 87.2%，下降了接近 10%^[54]。实际印染过程在 80 - 90 °C 实现，大多数萃取剂在处理高温废水时性能下降严重，降低了实际处理效果。能耐一定温度刺激的萃取剂亟待开发。

1.4 降低印染废水中盐含量的方法

1.4.1 分离盐与废水

由于纺织使用的无机非金属盐离子粒径极为细小，常规絮凝、吸附等方法难以脱除，为了使排放的污水完全符合排放标准，需要能在离子尺寸实现电解质分离的方式。反渗透与膜蒸馏是当前最常见的分离盐与清水的方式^[55,56]。Chen 等开发了一套多级膜处理装置 NFRO，利用 MF、UF 和 NF 膜作为反渗透膜的预处理步骤，按照分子量大小依次分离染料废水中的各种有机物与无机物分子，最后利用反渗透膜去除无机盐离子，从而减轻污染问题，适合制浆造纸、纺织、农业灌溉等行业的实际应用^[57]。Gao 等设计了一种高效的太阳能多级膜蒸馏工艺，具有极强的耐盐性，仿照自然界不同温度和盐度水域交界处因密度梯度引起的自然对流，设计了一款基于温盐对流的太阳能驱动的膜蒸馏工艺，淡水在膜两侧盐度差与温度差驱动下透过渗透膜，而 NaCl 成功在膜表面结晶，实现了 20 wt% 浓度海水的稳定脱盐^[55]。但膜分离处理高盐废水不仅需要大量外部能源提供膜两侧渗透压差，不断累积无机盐与水溶液中的其他杂志会造成膜结垢、结垢和润湿，不断侵蚀分离膜的表面形貌，致使膜的性能恶化，严重阻碍了盐水分离过程的实施^[58]。