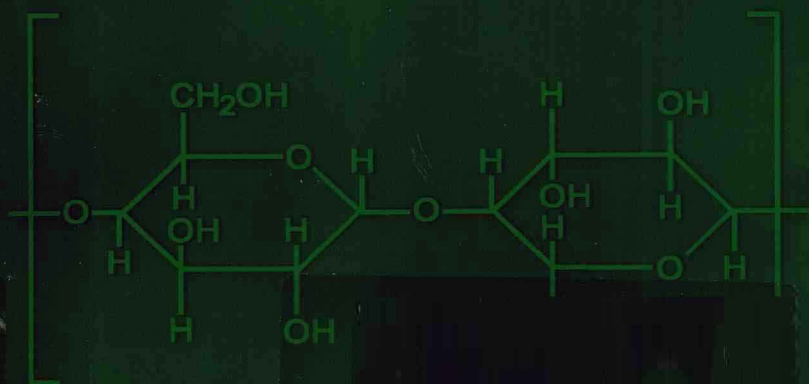


刘明华 林春香 编著

天然高分子 改性吸附剂



化学工业出版社

刘明华 林春香 编著

天然高分子 改性吸附剂



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共 6 章, 主要介绍了天然高分子改性吸附剂研究开发的概况以及在水处理中的应用、改性纤维素类吸附剂、改性淀粉类吸附剂、改性甲壳素/壳聚糖类吸附剂、改性木质素类吸附剂, 以及其他高分子天然改性吸附剂等内容, 具有较强的技术性、实用性和参考价值。

本书可供从事水处理药剂与水处理技术的工程技术人员、科研人员, 以及生物工程、化学工程等领域的科研人员和管理人员阅读, 还可供高等学校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然高分子改性吸附剂/刘明华, 林春香编著. —北京:
化学工业出版社, 2011. 5
ISBN 978-7-122-10714-5

I. 天… II. ①刘…②林… III. 高分子材料-改性
剂: 吸附剂 IV. TQ047

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 037181 号

责任编辑: 刘兴春
责任校对: 顾淑云

文字编辑: 刘砚哲
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 413 千字 2011 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

当代高分子合成材料依赖于石油这种化石资源,90%以上的有机化学品是以石油为原料生产的。由于石油的生成是一个漫长的地质过程,同时石油又是当代人类社会的主要能源,石油资源正日益减少而又无法及时再生,因此寻找可以替代石油的其他资源成为21世纪高分子化学研究中一个迫切需要解决的问题。天然高分子材料,如纤维素、木质素、淀粉、壳聚糖等来源于天然植物,具有许多潜在的反应活性,不仅可用作合成高分子的原料,而且得到的合成高分子还具有环境友好的特征,可以是生物降解的,可以是焚烧无害的,可以是循环再生的。研究高分子合成材料的环境同化,增加循环使用和再生使用,减少对环境的污染乃至用高分子合成材料治理环境污染,是21世纪高分子材料能否得到长足发展的关键问题之一。以天然高分子材料为原料在环境友好的化学介质中,探索用各种化学或物理合成的方法合成新概念的可生物降解高分子,以及用合成高分子来处理污水和毒物,研究合成高分子与生态的相互作用,达到高分子材料与生态环境的和谐等,都是属于21世纪应当开展的绿色化学过程和新材料的研究范畴,也是天然高分子材料应用研究的重要方向之一。

近年来,随着现代工业的飞速发展,工业废水、矿山废水、城市生活污水、工业废渣、生活垃圾的大量排放以及农药、化肥的盲目使用,引起了水体的严重污染,对生物和人体健康产生严重威胁,以天然高分子为原料制备的新型高效吸附剂也以其无可比拟的优点得到越来越多的重视。在纤维素、壳聚糖、淀粉等天然高分子中含有大量的游离醇羟基,通过羟基的酯化、醚化、接枝共聚等一系列衍生化反应对其进行改性,在分子中引入具有特定吸附性能的官能团,可以制备天然高分子吸附剂。作为环境友好材料,天然高分子改性吸附剂有着其他合成吸附剂不可比拟的优点,如价廉易得、生物相容性好、本身含有大量螯合基团等。随着各国科学研究的深入,天然高分子改性吸附剂将被越来越多地应用在环境保护、生物医学、生物工程等领域中。在这样的历史背景下,通过查阅历年来的相关研究成果,也包括编者的一些研究成果,编著天然高分子改性吸附剂这本书,希望能承上启下,为我国天然高分子吸附剂的研究、开发和应用,起到抛砖引玉的作用。

全书共分6章,包括绪论、改性纤维素类吸附剂、改性淀粉类吸附剂;改性甲壳素/壳聚糖类吸附剂、改性木质素类吸附剂、其他天然高分子改性吸附剂等内容。

本书可供从事水处理药剂与水处理技术的工程技术人员、科研设计人员阅读,还可供高等学校相关专业师生参考。

本书在编著过程中参考了大量资料和许多学者的研究成果,在此表示真诚的谢意。

由于编著者的专业水平和知识范围有限,虽已尽努力,但疏漏和不足之处仍在所难免,恳请广大读者和同仁不吝指正。

编著者
2011年4月

目 录

第 1 章 绪论 /1

1.1 废水处理方法及吸附剂研究概况	1
1.1.1 废水处理方法	1
1.1.2 吸附剂的研究概况	2
1.2 天然高分子改性吸附剂的开发概况	8
1.2.1 改性纤维素类吸附剂	8
1.2.2 改性淀粉类吸附剂	9
1.2.3 改性壳聚糖类吸附剂	9
1.2.4 改性木质素类吸附剂	10
1.3 天然高分子改性吸附剂在水处理中的应用	11
1.3.1 纤维素类吸附剂的应用	11
1.3.2 淀粉类吸附剂	14
1.3.3 壳聚糖类吸附剂	17
1.3.4 木质素类吸附剂	21
1.3.5 其他天然高分子改性吸附剂	23
参考文献	23

第 2 章 改性纤维素类吸附剂 /33

2.1 概述	33
2.1.1 纤维素结构	33
2.1.2 纤维素的化学性质	34
2.1.3 纤维素的改性	34
2.2 纤维素吸附剂的分类	40
2.2.1 阳离子型吸附剂	40
2.2.2 阴离子型吸附剂	42
2.2.3 两性离子型吸附剂	42
2.2.4 离子螯合型纤维素吸附剂	43
2.3 纤维素吸附剂的制备及表征	46
2.3.1 物理改性	47
2.3.2 化学改性	48
2.4 改性类纤维素吸附剂的吸附性能研究	65
2.4.1 金属离子吸附剂	65

2.4.2	高吸水材料	77
2.4.3	吸油材料	81
2.4.4	氨基酸类物质的吸附	84
2.4.5	蛋白质的分离纯化	87
2.4.6	特殊用途吸附剂	91
参考文献		93

第3章 改性淀粉类吸附剂 /107

3.1	概述	107
3.1.1	淀粉的基本性质	108
3.1.2	变性淀粉	108
3.2	改性淀粉吸附剂的分类	110
3.2.1	多孔淀粉吸附剂	110
3.2.2	环糊精吸附剂	112
3.2.3	接枝共聚淀粉吸附剂	113
3.2.4	淀粉黄原酸酯吸附剂	114
3.2.5	淀粉氨基甲酸酯吸附剂	115
3.2.6	羧甲基淀粉吸附剂	115
3.2.7	其他淀粉吸附剂	115
3.3	改性淀粉吸附剂的制备	115
3.3.1	阳离子淀粉吸附剂的制备	117
3.3.2	阴离子淀粉吸附剂的制备	120
3.3.3	两性淀粉吸附剂的制备	126
3.4	改性淀粉吸附剂的吸附性能	131
3.4.1	淀粉类高吸水树脂	131
3.4.2	吸附重金属	134
3.4.3	对染料的吸附研究	138
参考文献		140

第4章 改性甲壳素/壳聚糖类吸附剂 /147

4.1	甲壳素/壳聚糖概述	147
4.1.1	甲壳素/壳聚糖结构及性质	147
4.1.2	甲壳素/壳聚糖的制备	149
4.1.3	壳聚糖的化学改性反应	149
4.2	改性壳聚糖吸附剂的制备	152
4.2.1	接枝共聚	153
4.2.2	交联改性	155
4.2.3	β -环糊精(β -CD)修饰壳聚糖	159
4.3	改性壳聚糖吸附剂的应用	161
4.3.1	重金属离子吸附剂	161
4.3.2	吸附染料	164
4.3.3	吸附酚类物质	166
4.3.4	对氨基酸的吸附	167

4.3.5 改性壳聚糖吸附剂在蛋白质分离纯化中的应用	169
4.3.6 改性壳聚糖吸水树脂	172
4.3.7 对其他污染物的吸附	173
参考文献	174

第5章 改性木质素类吸附剂 /181

5.1 木质素概述	181
5.1.1 木质素的分离	181
5.1.2 木质素的结构	182
5.1.3 木质素的性质	183
5.1.4 木质素的反应性能	183
5.1.5 木质素应用情况	185
5.2 改性木质素吸附剂的分类	185
5.2.1 木质素基离子交换树脂	185
5.2.2 木质素基炭质吸附剂	186
5.2.3 木质素基金属吸附剂	187
5.2.4 其他类木质素基吸附剂	189
5.3 改性木质素吸附剂的制备	190
5.3.1 接枝共聚	190
5.3.2 交联	195
5.3.3 曼尼希 (Mannich) 反应	196
5.4 改性木质素吸附剂的应用	198
5.4.1 金属离子的吸附	198
5.4.2 氨基酸类物质的吸附	202
5.4.3 染料废水的处理	202
5.4.4 其他污染物的去除	204
参考文献	205

第6章 其他天然高分子改性吸附剂 /211

6.1 蛋白质与多肽类改性吸附剂	211
6.1.1 概述	211
6.1.2 氨基酸类改性吸附剂	212
6.1.3 明胶类改性吸附剂	218
6.2 琼脂和葡聚糖类改性吸附剂	221
6.2.1 概述	221
6.2.2 琼脂改性吸附剂	222
6.2.3 葡聚糖改性吸附剂	225
6.3 植物多糖类改性吸附剂	226
6.3.1 概述	226
6.3.2 单宁改性吸附剂	227
6.3.3 藻蛋白酸类吸附剂	244
参考文献	253

第1章 绪 论

1.1 废水处理方法及吸附剂研究概况

1.1.1 废水处理方法

在高度集中的现代化工业情况下,工业生产排出的废水,对周围环境的污染日益严重。由于工业废水污染不仅破坏了生态环境,甚至危害人体健康,而且水并非是取之不尽、用之不竭的天然资源,它是有限资源,对于缺水地区而言,水就更加宝贵了。因此,防治工业废水污染,保护生态环境已成为人们普遍关注的问题。

按处理原理不同,可将污水处理方法分为物理法、化学法、物理化学法和生物化学法四类。其中物理法包括重力分离法、磁力分离法和筛滤截留法等;化学法包括絮凝/混凝沉降法、中和法和氧化还原法等;物理化学法包括吸附法、离子交换法、膜分离法、浮选法、萃取法、蒸发法、结晶法、吹脱法和汽提法等;生物化学法则包括活性污泥法、生物膜法、厌氧生物处理法和生物塘等。本节将主要介绍物理化学法中三种常用的处理方法:吸附法、离子交换法和膜分离法。

离子交换法是利用离子交换剂上的交换基团和水中的离子进行交换反应而除去水中有害离子的方法。离子交换法,其优点为离子的去除率高,可浓缩回收有利物质,设备较简单,操作控制容易等;缺点是应用范围还受到离子交换剂品种、产量和成本的限制,对废水的预处理要求较高,而且离子交换剂的再生及再生液的处理有时也是一个难以解决的问题。

膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的某些成分进行选择透过的一大类方法的统称。膜分离法包括反渗透法、电渗析法、扩散渗析法、液膜法和超滤法等。反

渗透法是在反渗透装置中利用半渗透膜通过压力差将水和污染物分离,从而达到去除污染物的目的。该方法具有设备简单、操作方便、能同时脱除多种污染物、脱除效率高等优点。但目前采用的反渗透膜的强度和寿命有待提高,而且膜易被废水中的污染物质和有机质堵塞等问题也有待解决。电渗析是在直流电场的作用下,利用阴、阳离子交换膜对溶液中阴、阳离子的选择透过性(即阳膜只允许阳离子通过,阴膜只允许阴离子通过),而使溶液中的溶质与水分离的一种物理化学过程。由于电渗析法运行费用较高,因此我国一般将这种方法用于处理水量较小、有回收利用价值的工业废水。超滤与反渗透一样也依靠压力推动力和半透膜实现分离。二者的区别在于超滤受渗透压的影响较小,能在低压下操作(一般为 $1.0\times 10^5\sim 5.0\times 10^5$ Pa),而反渗透的操作压力为 $2.0\times 10^6\sim 1.0\times 10^7$ Pa。扩散渗析法是依靠浓度差为推动力,通过溶质扩散的传递机理来分离相对分子质量大于1000的大分子和胶体。液膜分离法是一种新型的、类似溶剂萃取的膜分离技术。这种方法具有分离效率高、速度快等优点,但由于药剂损耗量较大,操作水平较高,处理的水量小,因此尚未能推广应用。

吸附法是利用吸附剂吸附废水中某种或几种污染物,以便回收或去除它们,从而使废水得到净化的方法。吸附剂与吸附质之间的作用力除了分子之间的引力(范德华力)以外还有化学键力和静电引力。根据固体表面吸附力的不同,吸附可分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附等三种类型。而且这三种吸附并不是孤立的,有时会同时存在,难以明确区分。在废水处理中,大部分的吸附是几种吸附综合作用的结果。但由于吸附质、吸附剂及其他因素的影响,可能以某种吸附为主。

利用吸附法进行物质分离已有漫长的历史,国内外的科研工作者在这方面做了大量的研究工作,目前吸附法已广泛应用于化工、环境保护、医药卫生和生物工程等领域。在化工和环境保护方面,吸附法主要用于净化废气、回收溶剂(特别适用于腐蚀性的氯化烃类化合物、反应性溶剂和低沸点溶剂)和脱除水中的微量污染物。后者的应用范围包括脱色、除臭味、脱除重金属、除去各种溶解性有机物和放射性元素等。在处理流程中,吸附法可作为离子交换、膜分离等方法的预处理,以去除有机物、胶体及余氯等,也可作为二级处理后的深度处理手段,以便保证回用水质量。利用吸附法进行水处理,具有适应范围广、处理效果好、可回收有用物料以及吸附剂可重复使用等优点,因此随着现有吸附剂性能的不断完善以及新型吸附剂的研制成功,吸附法在水处理中的应用前景将更加广阔。

1.1.2 吸附剂的研究概况

两千多年前中国人民已经采用木炭来吸湿和除臭;18世纪末期,开始采用木炭和沸石作为吸附剂分离纯化物质,如糖浆脱色等;20世纪初高分子科学的发展促进了吸附分离材料的进步。由缩聚反应制备酚醛树脂系列的离子交换树脂,是人工合成吸附分离功能高分子材料最早采用的方法,1935年Adams和Holmes研究合成了酚醛型离子交换树脂,开创了人工合成高分子吸附分离材料的时代。但当时人们无法将产品成球,只能制备出无定形颗粒。1944年美国生产出凝胶型磺化交联聚苯乙烯树脂并成功地应用于曼哈顿计划中铀的提取分离。从此,吸附分离功能高分子材料在全世界蓬勃发展起来。材料新品种不断出现,应用范围日益扩展,包括水处理、有机物分离纯化、湿法冶金、化工制备与产品纯化、生物药品的分离纯化、医学应用、环境保护、固相有机合成、分析技术等多个方面。

吸附剂是决定高效能的吸附处理过程的关键因素,广义而言,一切固体都具有

吸附能力,但是只有多孔物质或磨得极细的物质由于具有很大的表面积,才能作为吸附剂。一般来说,吸附剂必须具有以下特征。

① 大的比表面积 流体在固体颗粒上的吸附多为物理吸附,由于这种吸附通常只发生在固体表面几个分子直径的厚度区域,单位面积固体表面所吸附的流体量非常小,因此要求吸附剂必须有足够大的比表面积以弥补这一不足。吸附剂的有效表面积包括颗粒的外表面积和内表面积,而内表面积总是比外表面积大得多,只有具有高度疏松结构和巨大暴露表面的孔性物质,才能提供巨大的比表面积。

② 具有良好的选择性 在吸附过程中,要求吸附剂对吸附质有较大的吸附能力,而对于混合物中其他组分的吸附能力较小。

③ 吸附容量大 吸附容量是指在一定温度、吸附质浓度下,单位质量(或单位体积)吸附剂所能吸附的最大值。吸附容量除与吸附剂表面积有关外,还与吸附剂的孔隙大小、孔径分布、分子极性、吸附剂分子上官能团性质有关。吸附容量大,可降低处理单位质量流体所需的吸附剂用量。

④ 具有良好的机械强度和均匀的颗粒尺寸 吸附剂的外形通常为球形和短柱形,也有其他形式的,如无定形颗粒,其粒径通常为 40 目到 15mm 之间,工业用于固定床吸附的颗粒直径一般为 1~10mm 左右。同时吸附剂是在温度、湿度、压力等操作条件变化的情况下工作的,这就要求吸附剂有良好的机械强度和适应性,尤其是采用流化床吸附装置,吸附剂的磨损大,对机械强度的要求更高,否则将破坏吸附正常操作。

⑤ 有良好的热稳定性及化学稳定性。

⑥ 有良好的再生性能 吸附剂在吸附后需再生使用,再生效果的好坏往往是吸附分离技术能否使用的关键,要求吸附剂再生方法简单、再生活性稳定。

此外,还要求吸附剂的来源广泛,价格低廉。因此,在吸附处理过程中应根据不同的场合选用不同的吸附剂。目前,可用于水处理的吸附剂有活性炭、黏土类吸附剂、粉煤灰、膨润土、吸附树脂、天然高分子改性吸附剂及其他可吸收污染物质的药剂、物料等。

1.1.2.1 活性炭

吸附剂中活性炭应用于水处理已有几十年的历史。20 世纪 60 年代后有很大发展,国内外的科研工作者已在活性炭的研制以及应用研究方面做了大量的工作。制作活性炭的原料种类多、来源丰富,包括动植物(如木材、锯木屑、木炭、谷壳、椰子壳、稻麦秆、坚果壳、脱脂牛骨、鱼骨等)、煤(泥煤、褐煤、沥青煤、无烟煤等)、石油副产物(石油残渣、石油焦等)、纸浆废物、合成树脂以及其他有机物(如废轮胎)等。但是,活性炭因生产工艺、原料的不同,性能悬殊非常大,用途也不一样,目前工业上使用的活性炭有粒状和粉状两种,其中以粒状为主。与其他吸附剂相比,活性炭具有巨大的比表面积以及微孔特别发达等特点,因此是目前废水处理中普遍采用的吸附剂。此外,活性炭还可以用于炼油、含酚、印染、氯丁橡胶、腈纶、三硝基甲苯、重金属、含氟、含氯等废水的处理以及生活饮用水中有害物质的处理。活性炭的再生是活性炭能否广泛使用的关键问题,因此国内外在这方面进行了大量的研究。目前,活性炭的再生方法主要有加热再生法、药剂再生法、化学再生法、湿式氧化再生法和生物再生法等。用加热再生法处理活性炭时,炭的损失率高,而且再生成本也较高,而药剂再生法处理成本高并易造成二次污染,因此化学再生法(如臭氧再生法)、生物再生法和湿式氧化再生法是今后活性炭再生方法的发展方向。与国外同类产品相比,我国活性炭存在产量少、质量差、使用寿

命短、再生率低等缺点,因此如何改进活性炭生产工艺,提高其产量和质量是当前迫切需要解决的问题。虽然活性炭的适用范围广,大多数的重金属、有机物和生物分子都可以被吸附去除,并且吸附能力强,可再生复用,但是活性炭的价格昂贵,运行费用高,使活性炭的应用受到一定的限制。因此一直以来,人们都在积极寻求开发廉价、高性能的新型吸附材料以替代活性炭。

1.1.2.2 黏土类吸附剂

黏土矿物是指粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的含水层状硅酸盐矿物,主要包括伊利石族、蛭石族、高岭石族、蒙皂石族、坡缕石族等矿物。层状硅酸盐矿物具有四面体片和八面体片组成的晶体结构。由一个四面体片和一个八面体片组成的结构单元层称为 1:1 型 (TO 型),如高岭石、埃洛石和蛇纹石等;由两个四面体片夹一个八面体片组成的结构单元层称为 2:1 型 (TOT) 型,如叶蜡石、云母、蛭石等。另外,还有间层 (混层) 结构,如累托石等。结构单元层在垂直网片方向周期性地重复叠置构成矿物的空间格架,而在结构单元层之间存在着空隙称层间域。黏土矿物的层间域是一个良好的化学反应场所,它具有层间交换、吸附、催化、聚合、柱撑等特性。黏土矿物的结构单元层通常都带有电荷,分为结构电荷 (永久电荷) 和表面电荷 (可变电荷)。由于黏土矿物颗粒细微、带有电荷、比表面积巨大和存在结构层间域等,使之具有吸附性、膨胀性、可塑性和离子交换等特殊性能。

黏土类吸附剂主要有膨润土、蒙脱石、凹凸棒土、硅藻土、沸石、海泡石、蛭石、蛇纹石、高岭土和伊利石等及其经过活化、改性或交联的产物。天然黏土矿物吸附性能较差,经过改性处理后其吸附性能显著提高。常用的改性剂方法有焙烧改性、酸改性、阳离子改性等。黏土及其改性物质主要应用于染料废水、重金属废水、垃圾渗滤液、苯酚废水等的处理。

1.1.2.3 粉煤灰

粉煤灰是一种浅灰色或黑色的多孔性的松散固体集合物,其真密度为 $2\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$,堆积密度为 $0.55\sim 0.658\text{g}/\text{cm}^3$,空隙率一般为 $60\%\sim 75\%$ 。粉煤灰单体是由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 FeO 和一些微量元素、稀有元素组成的海绵状和空心状的细小颗粒,单个粉煤灰颗粒的粒径约为 $2.5\sim 300\mu\text{m}$,平均几何粒径为 $40\mu\text{m}$ 。粉煤灰的比表面积很大,一般为 $2500\sim 5000\text{cm}^2/\text{g}$ 。由于粉煤灰的比表面积较大、表面能高,且存在着许多铝、硅等活性点,因此具有较强的吸附能力,在一定条件下,也有一定的絮凝沉淀和过滤作用。

粉煤灰在形成过程中,由于部分气体逸出而具有开放性孔穴,表面呈蜂窝状;部分气体未逸出被裹在颗粒内形成封闭性孔穴,内部也呈蜂窝状。前者由于孔穴暴露在表面,具有吸附性能;后者的吸附性能则很小,需用物理或化学方法打开封闭的孔穴,以提高其孔隙率及比表面积。化学改性不但能打开孔穴,还能通过酸碱的作用使之生成大量新的微细小孔,增加比表面积和孔隙率,处理废水的效果也将大幅提高。粉煤灰的改性方法目前采用较多的有酸改性、碱改性、表面活性剂改性、混合改性及超声和微波改性等。根据目前研究报道的成果可知,粉煤灰对生活污水、印染废水、造纸废水、电镀废水、含酚、含铬、含氟等废水有较好的处理效果。

1.1.2.4 膨润土

膨润土又名膨土岩,斑脱岩。膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分 (可达

85%~90%)的黏土岩,亦称蒙脱石黏土岩。常含有少量伊利石、高岭石、埃洛石、绿泥石、沸石、石英石、长石、方解石等。一般为白色、淡黄色,因含铁量变化又呈浅灰、浅绿、粉红、褐红、砖红、灰黑色等。具蜡状、土状或油脂光泽。膨润土有的松散如土,也有的致密坚硬。主要化学成分是二氧化硅、三氧化铝和水,还含有铁、镁、钙、钠、钾等元素。NaO 和 CaO 含量对膨润土的物理化学性质和工艺技术性能影响颇大。蒙脱石矿物属单斜晶系,通常呈土状块体,白色,有时带浅红、浅绿、淡黄等色。光泽暗淡。硬度 1~2,密度 2~3g/cm³。一般地,按照膨润土所含蒙脱石层间交换性阳离子的种类、含量和结晶化学性质等,天然膨润土分为钠基、钙基、镁基、锂基、氨基膨润土等和天然漂白土;钙基膨润土包括钙钠基和钙镁基等膨润土。其中钙基土的储量最大,约占总储量的 70%~80%,其次是钠基土,其余很少。各种类型的膨润土,其性能都与蒙脱石含量有关,蒙脱石含量越高,性能越好。膨润土具有强的吸湿性和膨胀性,可吸附 8~15 倍于自身体积的水量,体积膨胀可达数倍至 30 倍;在介质中能分散成胶凝状和悬浮状,这种介质溶液具有一定的黏滞性、能变性的润滑性,有较强的阳离子交换能力,对各种气体、液体、有机物质有一定的吸附能力,最大吸附量可达 5 倍于自身的质量。

由于天然膨润土的品质存在不足之处,直接使用效果不佳,为了满足某些行业的需要和提高膨润土产品的档次,需要对膨润土进行分离提纯、改性等处理,以提高其性能。膨润土有较好的膨胀性、黏结性、吸附性、催化活性、触变性、悬浮性、可塑性、润滑性和阳离子交换性等性能,可作为黏结剂、吸收剂、填充剂、催化剂、蚀变剂、洗涤剂、稳定剂、增稠剂等,广泛应用于冶金球团、铸造、钻井、石油、化工、轻工、纺织、造纸、橡胶、农业、医药、环境治理等领域。

1.1.2.5 高分子吸附剂

常用的高分子吸附剂包括:树脂吸附剂、天然高分子及其衍生物吸附剂等。

(1) 树脂吸附剂

树脂吸附剂也叫吸附树脂,是一种新型有机吸附剂。具有立体网状结构,呈多孔海绵状,加热不熔化,可在温度低于 150℃ 的条件下使用,不溶于一般溶剂及酸、碱,比表面积可达 800m²/g。吸附树脂按基本结构分类,可分类为非极性、中极性、极性和强极性四种类型。常见产品有美国 Amberlite XAD 系列,日本 HP 系列,法国 Duolite A 系列等。此外,国内一些单位也研制出一些性能优良的大孔吸附树脂。吸附树脂具有适应性大、应用范围广、吸附选择性好、稳定性高等优点,因此国内外对吸附树脂在水处理方面的应用进行了大量的研究。目前,吸附树脂可用于去除废水中的重金属脂肪酸钠盐、阴离子表面活性剂、酚类物质、稀土元素、对苯二甲酸、苯胺、氟离子等。但在水处理过程中,吸附树脂会受到氧化剂的氧化,铁、硅、油等物质的污染以及前级吸附树脂本身带有的分解产物和碎块的污染,而且还可能发生热降解,从而引起树脂性能劣化,使用效果下降。因此,当前的趋势是开发高性能的新型树脂如磁性树脂、耐热树脂和特效吸附树脂等,便于提高再生效率、扩大应用范围,并能和其他技术联合使用以弥补树脂吸附法的不足。

(2) 天然高分子吸附剂

除了上面已经谈到的吸附剂之外,还有一些重要的天然有机吸附材料,包括纤维素类吸附剂、甲壳素/壳聚糖类吸附剂、淀粉类吸附剂、木质素类吸附剂、葡聚糖类吸附剂、蛋白质类吸附剂等。近年来,天然高分子材料,包括以天然高分子为原料制备的各种吸附剂使用越来越广泛,主要原因是原料来源广泛、价格低廉、工业污染小等。下面将其中主要的天然高分子吸附剂进行简单的介绍。

① 纤维素类吸附剂 纤维素是自然界中分布最广泛、产量最大的天然高分子材料，其中主要来源是植物的秸秆、枝叶等，是重要的农副产品。产量大，价格低廉，目前主要作为造纸原料或者直接作为燃料烧掉。作为吸附剂使用的纤维素是经过提纯加工的白色粉状纤维素。纤维素是 D-吡喃型葡萄糖由 $\beta(1-4)$ 苷键构成的直链多糖。商品纤维素吸附剂主要有两种，一种为普通纤维素吸附剂，另外一种为改性纤维素。纤维素吸附剂广泛用于凝胶渗透色谱和亲和色谱作为固定相使用，具有独特的分离机理，适合生物样品的分离分析。此外，纤维素吸附剂还用于血液中有毒物质的吸附，血液分析、酶的纯化、蛋白质纯化等场合。同时，纤维素还是一种天然高分子螯合剂，用于过渡金属和贵金属的回收和分离。

② 淀粉类吸附剂 淀粉是另外一种结构类似的天然高分子，同时也是重要的化工原料之一。淀粉的化学结构与纤维素类似，仅仅是葡萄糖的连接方式不同。淀粉经过交联和改性，或者与其他有机单体进行接枝共聚，可以得到各种性能的吸附剂。与丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺等单体接枝共聚可制备高吸水树脂；经过环氧氯丙烷交联， CS_2 黄原酸化等处理后可以得到高分子螯合剂。这种螯合剂对重金属的络合能力很强，可以用来除去水中的微量汞、镉、锌、铝、铜、铁、镍等重金属离子。淀粉型吸附剂还可以用于从乙醇-蒸汽中选择性吸附水，同时可以从含水量很高的乙醇溶液中精制纯化乙醇。此外，淀粉类吸附剂还用于纯化酶、固化蛋白质、废水处理、作免疫吸附剂等。淀粉是一种来源广泛、价格低廉的原料，生物相容性好，并且可以被自然降解，不造成环境污染，因此是一种非常有前途的天然吸附剂原料。

(3) 甲壳素/壳聚糖类吸附剂

壳聚糖是天然类多糖甲壳素的重要衍生物，广泛存在于甲壳类动物如虾蟹及昆虫等的外壳以及许多低等植物如菌藻类的细胞壁中，是自然界中储量仅次于纤维素的最丰富的天然高分子材料。近十几年来壳聚糖在食品工业、医药、印染、造纸、固定化材料及环境保护等领域得到了广泛的应用，是目前天然高分子材料中研究较多的一个。

壳聚糖大分子链上分布着许多羟基、氨基，还有一些 N-乙酰氨基，它们会形成各种分子内和分子间氢键，从而形成了壳聚糖大分子的二级结构。同时，由于这些基团的存在，使壳聚糖可借氢键、也可借盐键形成具有类似网状结构的笼形分子，从而对过渡金属离子有着稳定的配位作用；另外，对酸、有机染料、蛋白质等也具有很强的吸附能力。因此，在对重金属离子、酸和有机染料方面的吸附应用，吸引了众多学者从事这一领域的研究，取得了可喜进展。

壳聚糖对污染物的吸附主要有物理吸附、化学吸附和离子交换吸附。壳聚糖含有大量的羟基和胺基，可与金属离子形成配位键，生成螯合物与有机分子，如蛋白质、氨基酸、核酸、酚类化合物、醌类化合物、脂肪酸等形成氢键、共价键或配位键而牢固结合。化学吸附是单层吸附，有选择性。物理吸附是通过静电引力、疏水交互作用、范德华力等的吸附，是多层吸附。壳聚糖在溶液中与废水中的离子进行离子交换吸附，为等量交换吸附。

壳聚糖高分子链段中含有一 NH_2 、—OH 活性基团，能与重金属离子形成稳定的配位化合物，可制成高分子吸附剂吸附重金属离子。壳聚糖对重金属离子，如 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Au^{3+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 等有很强的去除能力，但对碱金属和碱土金属的吸附作用较差。壳聚糖的独特分子结构，使得它对许多类型的染料具有很高的亲和力，这些染料包括分散、直接、活性、酸性、还原、硫化和纳夫妥染料，壳聚糖仅对碱性染料具有较低的亲和力。

甲壳素是从动物贝壳中提取的一种多糖类化合物,其化学结构式为(1,4)-二乙酰氨基-2-脱氧- β -D 葡聚糖,是仅次于纤维素的来源极为广泛的天然高分子。壳聚糖(chitosan)是由甲壳素水解得到的衍生物,其结构为(1,4)二氨基-2-脱氧- β -D 葡聚糖。经过交联和其他改性处理,甲壳素/壳聚糖可以作为多种类型的吸附剂使用。甲壳素/壳聚糖作为吸附剂主要有以下几种用途。

① 作为高分子金属螯合剂使用 未经修饰的甲壳素可以与 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子形成配合物,从而吸附上述离子。壳聚糖经过环氧氯丙烷、戊二醛、氰脲酰氯、甲苯二异氰酸等交联剂交联后,物理化学性能改善,是性能良好的高分子螯合剂。在交联的基础上进行适当的化学修饰,如引入 2-甲酰吡啶或者引入膦酰基后,可以改善其螯合性能。经环硫氯丙烷交流后引入硫原子,可以使对金属的配合能力提高。壳聚糖类衍生物作为高分子螯合剂具有成本低、螯合容量大、吸附效率高的特点,但是离子的选择性和机械强度方面较差。

② 作为生物吸附剂和酶固载体 壳聚糖凝胶经过磺胺噻吩处理后,具有选择性吸附导致免疫性疾病的一种蛋白 IgG,经过六亚甲基二异氰酸酯交联后,可以作为去除内毒素高效吸附剂,因此,在医疗方面获得应用。甲壳素经过 BrCN 活化,可以用来作为酶的固剂。多孔性壳聚糖吸附剂经过琥珀酸酐、二胺和缩合剂处理,再与 *N*-羟基琥珀酰胺反应,可以得到纯化胰蛋白酶的吸附剂。交联壳聚糖还可以纯化牛的血清蛋白,因此在生物化学方面获得应用。珠状交联壳聚糖还是亲和色谱的固定相,可以用来分离多环芳烃、低聚糖等,对于光学异构 D、L 型混合氨基酸具有区分性吸附能力,也可以用来分离其他立体异构混合物。将壳聚糖仔细包敷在球型硅胶表面,可以用作高效液相色谱的固定相,用于分离醇、烷和羰基化合物等。

(4) 木质素类吸附剂

木质素广泛存在于种子植物中,与纤维素和半纤维素构成植物的基本骨架,一般占植物生物量的 16%~33%。木质素与纤维素、半纤维素、蛋白质之间的主要化学差别是很复杂的,不同于纤维素、蛋白质等多聚体,木质素缺少有序有规律的重复单元。木质素是由松柏醇、芥子醇、对-香豆醇 3 种基本类型的苯丙烷单体结构单元,通过各种无规则交联而产生的一类三维空间结构的大分子高聚物,对化学反应具有强的抵抗力,具有高的表面积($180\text{m}^2/\text{g}$)和不确定的相对分子质量,相对分子质量为 2000~15000。

木质素作为木材水解工业和造纸工业的副产物,是造纸工业的主要污染物之一。木质素分子结构中存在芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、共轭双键等活性基团,因此,未改性的水解木质素本身可以作为吸附剂,对某些金属离子、染料等具有潜在的吸附能力。为了进一步提高木质素吸附剂的吸附容量,可对木质素进行化学改性,通过酚化、羟甲基化、氧化、环氧化、酚醛化、脲醛化、聚酯化等改性,使酚羟基引入各种化学基团而提高了木质素的吸附效果。

作为环境友好材料,天然高分子改性吸附剂有着其他合成吸附剂不可比拟的优点,如价廉易得、易生物降解、对环境无污染等,因此被广泛应用于医药、化工、纺织、食品工业、废水处理等方面。

1.1.2.6 其他吸附剂

除了上述吸附剂外,还有纳米二氧化硅、活性氧化铝、轻质氧化镁、硅胶等其他吸附剂。此外,天然沸石、腐殖酸类物质、陶土、蒙脱石、高岭石、泥炭、褐煤、硅石及其改性物等亦是很好的吸附剂,可有效地去除工业废水中的各种金属离子(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等)、氨类物质、磷化合物、表面活性剂、

吡啶和酚类物质等污染物。

近十几年来,随着石油危机的日益严重和人类环保意识的不断增强,国内外许多研究者开始探索各种天然、廉价、高效的吸附材料,研究表明多种经济、有效、易获得的生物质和地质材料及二者的废弃物、衍生物可用来取代传统的活性炭或离子交换树脂用于去除废水中的各种污染物。由于这类吸附剂原料来源广泛,价格低廉,工业污染低,易于利用天然生物资源合成新型吸附分离材料,因此,研究开发天然高分子材料诸如纤维素、淀粉、甲壳素、木质素等作为吸附剂成为吸附分离材料领域一个新的研究热点之一。

1.2 天然高分子改性吸附剂的开发概况

1.2.1 改性纤维素类吸附剂

纤维素吸附剂的研究和应用早在 20 世纪 50 年代初就已开始,近年来,随着生命科学的飞速发展和对纯天然化工产品的需求日益扩大,纤维素作为天然高分子材料用来作吸附剂使用愈来愈广泛;同时由于纤维素吸附剂来源广泛、价格低廉、工业污染轻,所以有关的开发应用愈来愈多。

纤维素吸附剂用于过渡金属离子及贵重金属的吸附、分离和提取,对于环境保护具有重要的意义。20 世纪 60 年代末, Yoshitaka O 等研究了纤维素对 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ce^{4+} 的吸附行为,测试了温度、时间、浓度对金属离子的被吸附量的影响,结果显示这些因素对 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 的吸附影响很小,而对 Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 的影响显著。而且发现 Ca^{2+} 或 Fe^{2+} 的平衡吸附量几乎与羧基在纤维素样品中的容量相等, Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 的平衡吸附量几乎与羧基在纤维素样品中的容量相等。当用 0.1 mol/L 的 HCl 处理已吸附这些金属离子的纤维素时, Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 完全释放出来,而 80 % 的 Fe^{3+} 或 Ce^{4+} 仍被保留。由此得出结论:纤维素材料与金属离子有两种结合方式,一种是离子结合,另一种是螯合。此研究为后来纤维素吸附金属离子的研究打下了基础。20 世纪 90 年代初 Shigeo N 等用 6-氯去氧纤维素和脂肪族二胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ ($m=2, 4, 6, 8$) 制取了烷基纤维素 AmACs,并研究了它们对二价金属离子的吸附作用和解吸附作用,发现溶液 pH 值、金属离子及其初始浓度、二胺中甲基的数量明显影响着金属离子在 AmACs 上的吸附,在强酸性溶液中不发生金属离子的吸附,但在弱酸性溶液中金属离子被快速地吸附到 AmACs 上,并且吸附量随着 pH 值的增大而增加。AmACs 的吸附效力随着亚甲基部分长度的增加而减弱;而由乙二胺制得的 AmACs 最有效;金属离子在 AmACs 上的吸附次序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$,可见 Cu^{2+} 可优先从金属离子的混合溶液中被吸附出来,并且在 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中通过搅拌很容易被释放出来。后来 Shigeo N 等又用 6-氯去氧纤维素 (CDC) 制取了联氨去氧纤维素 (HDC) 和羧基烷基联氨去氧纤维素 (α -CAHDCs 和 β -CAHDCs),研究了这些衍生物从稀释的水溶液中吸附二价过渡金属离子的行为,并与氨基烷基纤维素作比较。HDC 在 pH=1~2 的溶液中几乎不吸附金属离子,而 α -CAHDCs 和 β -CAHDCs 在这个 pH 值范围内则能吸附金属离子。随着 pH 值的增大,金属离子在 HDC 上的吸附迅速增加,并且弱酸性条件下 HDC 吸附金属离子的能力比 α -CAHDCs 和 β -CAHDCs 强。由此

得出结论：在弱酸性条件下 Cu^{2+} 的吸附顺序是 AmACs （二胺部分的碳原子数为 $m=2$ ） $> \text{HDC} > \alpha\text{-CAHDCs} > \beta\text{-CAHDCs}$ 。这些吸附剂能从金属离子混合溶液中（如 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} ）选择性地吸附 Cu^{2+} 。

以纤维素为基质的高吸水材料一直是人们研究与开发的活跃领域。一般说来，普通水浆水保留值为 50%，再生纤维素为 130%，而纤维素高吸水材料则可达到 200%~7000% 范围。纤维素系高吸水材料主要采用酯化、醚化、交联、接枝共聚等方法来制备，不同方法得到的高吸水材料的吸水能力不同。目前，纤维素系高吸水材料作为一种新型功能性高聚物，已在生理卫生用品、农林园艺、土木建筑、沙漠改良、石油化工、医药、食品、包装等领域都得到广泛应用。

纤维素及其衍生物具有开放的长链结构，广泛用于色谱材料及生物活性材料的载体。纤维素吸附剂和纤维素离子交换剂的研制和应用早在 20 世纪 50 年代就已经开始。但是由于纤维素及其衍生物呈纤维状、粉末状或微粒状，存在水力学特性差，流动阻力大等缺点，阻碍了它的大规模工业应用。而珠（球）状纤维素具有良好的亲水性网络、大的比表面积和通透性以及很低的非特异性吸附，作为吸附剂吸附效果更好，并可通过交联、接枝、制备复合材料等手段进一步改善珠状纤维素的性能。自 20 世纪 50 年代以来，人们开始了对球形纤维素的研究，并取得了很大的进展。在国外，已经有多项关于球形纤维素的专利，球形纤维素已经商品化。在国内，关于球形纤维素吸附剂和离子交换剂的研究也有很大进展。

1.2.2 改性淀粉类吸附剂

淀粉是绿色植物果实、种子、块茎、块根的主要成分，是空气中二氧化碳和水经光合作用合成的产物，是地球上最丰富的储藏性多糖。作为太阳能的储存形式之一，淀粉一直是人类和大多数动物的主要能量来源，是取之不尽、用之不竭的天然资源。

淀粉分散在水介质中，在较温和的条件下就具有较高的反应性能，可以用比较简单的方法将其变性和转化；淀粉还极易被酸或酶部分或全部水解成低聚糖或单糖，这些水解产物又可进一步衍生成更多的有机化合物。而且，淀粉资源丰富、价格低廉，因此世界各国都十分重视对淀粉的研究、开发和利用。淀粉衍生物在水处理中的应用主要是作为重金属离子、 CrO_4^{2-} 以及酚类物质的吸附剂，此外还可作为染料废液处理剂。改性淀粉类吸附剂的制备过程大体可分为两个主要阶段：交联和接枝。交联剂主要为甲醛、环氧氯丙烷、三氯氧磷和乙二酸二乙酸酐等。在淀粉的接枝单体中，目前研究最多的接枝单体常为烯基化合物，其通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{X}$ ，其中 X 为 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$ 等。而淀粉能否发生接枝反应，除与单体的性质与结构有关外，主要取决于淀粉大分子上是否存在活化的自由基。自由基可用物理或化学激发方法产生。常用的物理方法是用同位素 ^{60}Co 的 γ 射线辐照，先活化淀粉，然后加入单体，在常温下反应。但最常用的还是化学引发方法，一般用过氧化苯酰、过硫酸钾、 Ce^{4+} 、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-KHSO}_5$ 、 Mn^{3+} 等为引发剂。改性淀粉类吸附剂的发展趋势是进一步提高吸附剂的抗生物降解能力和抗氧化能力以扩大其应用范围。

1.2.3 改性壳聚糖类吸附剂

由于壳聚糖分子中的游离氨基可接受质子成盐，在酸性水溶液中可溶解，造成流失。同时，为了提高壳聚糖对金属离子的吸附性能和选择性，可以对壳聚糖进行

化学改性,常用的方法是交联、衍生化和接枝。经交联改性后壳聚糖对金属离子的选择性有明显提高。常用的交联剂有环氧氯丙烷、甲醚、聚乙二醇双缩水甘油醚、二异氰酸酯、戊二醛、香草醛等,经交联后的壳聚糖不仅极大地提高了壳聚糖的pH值适用范围,并且对特定的金属离子表现出高选择性。

Tanja Becker等制备了一系列的N位的酰化壳聚糖,对镍、锌、镉的吸附研究表明,其中两种衍生物对镍、镉有高选择性。Katsutoshi Inoue等将壳聚糖用EDTA进行修饰,对金属离子的吸附容量有大幅度提高,且在溶液pH值为0~1时对金属离子有最大吸附。Yoshinari Baba合成了N-(2-吡啶甲基壳聚糖),发现在盐酸溶液中,它能选择性地吸附 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 等稀有金属,而对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 几乎没有吸附性能。在硝酸铵的溶液中,N-(2-吡啶甲基壳聚糖)可从 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 硝酸盐混合液中选择性吸附 Cu^{2+} 。梁锐杰等利用流动注射分光光度法,跟踪观察了交联壳聚糖树脂吸附阴离子染料的行为,讨论了外加氯化钠或甲醇以及温度等因素对吸附的影响,发现交联壳聚糖树脂吸附阴离子染料酸性铬蓝K的表现吸附速率常随体系中氯化钠浓度或甲醇含量的增大而减小,随温度的升高而增大;利用固-液相互作用方程,求取了吸附剂-吸附质相互作用能为26.095kJ/mol。Annadurai研究了壳聚糖对活性红B的吸附性能,并讨论了溶液pH值、温度和壳聚糖颗粒大小对吸附的影响。

1.2.4 改性木质素类吸附剂

木质素与纤维素和半纤维素是构成植物骨架的主要成分。木质素在植物中的存在量仅次于纤维素,估计每年全世界由植物生长可产生1500亿吨木质素。木质素是一种来源丰富、价格低廉而无毒性的可再生资源,而工业木质素主要来源于制浆造纸工业的废水。因此,对工业木质素进行回收、改性,既可有效解决造纸废水污染环境的问题,又能带来明显的社会效益和经济效益。

木质素具有一定的吸附特性,原本木质素中就含有较多的甲氧基、羟基和羰基,这些功能基可作为金属离子的吸附位点。经蒸煮后木质素产生了更多的酚羟基或磺酸基,所有这些基团中氧原子上的未共用电子对能与金属离子形成配位键生成木质素-金属螯合物,表现出对金属离子的吸附性。木质素对重金属离子吸附能力的大小与其羟基、羧基、磺酸基的含量和空间网络结构有关。另外,木质素含有痕量还原型的铁和其他金属,它们可与那些电化学序列中排在其后的金属反应,引起金属在木质素表面的沉积。木质素磺酸盐具有较强的亲水性和负电性,因而在水溶液中具有有良好的吸附分散性能,并因此广泛应用于许多领域,如木质素磺酸盐和磺化碱木素均可用作染料分散剂;木质素的烃链为良好的吸附剂,研磨时,烃链被吸附在染料晶体上,而亲水的磺酸基在水分子之间形成双膜层,防止染料分子再度凝聚。木质素磺酸盐的减水作用主要是因为它在液-固表面上的吸附,从而减少用水量,并减少了孔洞体积等。但作为专一的吸附材料应用,尚需进一步的改性。

20世纪80年代后期以来,随着木质素化学研究的深入,越来越多的研究表明各种工业木质素及其改性产物表现出良好的吸附性能。不仅可用于吸附金属阳离子(如 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等),也可用于吸附水中的阴离子、有机物(如酚类、醇类、烃类化合物、卤化物)和其他物质(如染料、杀虫剂、蛋白质、酶)等。

木质素可以通过各种方法改性以提高其吸附能力和拓宽其应用范围。如在木质素上引入氨基可以极大地改变它的物化性质,从聚酸转变成混合基或两极基。将四