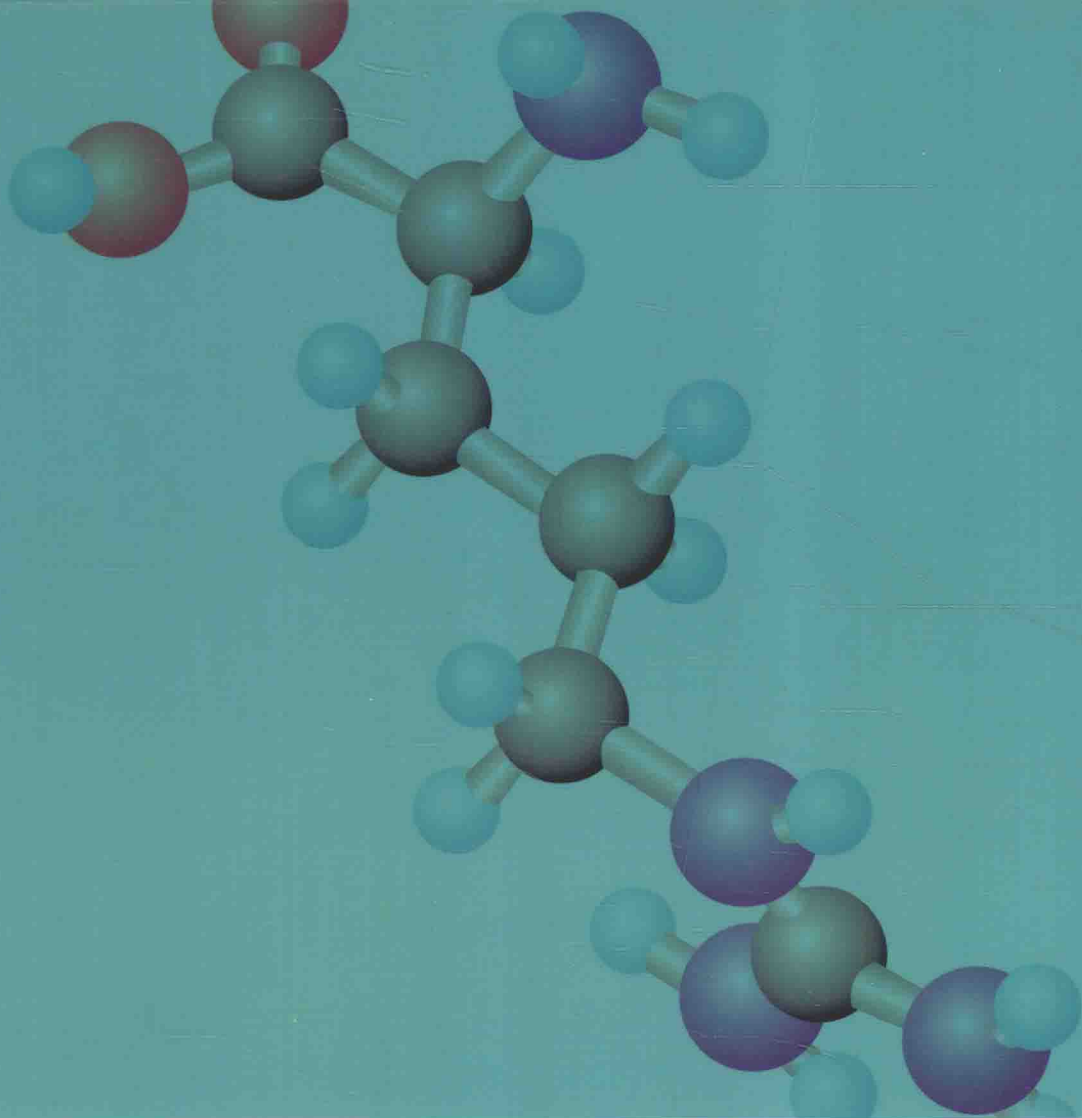




阴离子生物质吸附材料

高宝玉 许 醒 岳钦艳 著



科学出版社

阴离子生物物质吸附材料

高宝玉 许 醒 岳钦艳 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统讲述各种阴离子生物质吸附材料的合成原理和方法、构效关系、再生效果和其他相关性原理。全书共 13 章,内容包括阴离子污染物的污染及处理工艺、吸附与吸附材料的分类、生物质吸附材料的研制现状、阴离子生物质吸附材料的制备工艺、阴离子生物质吸附材料的表征、阴离子生物质吸附材料对各种阴离子污染物(硝酸盐、磷酸盐、重铬酸盐以及高氯酸盐)的吸附及构效关系、阴离子生物质吸附材料的再生、生物质两性螯合吸附材料的合成、实际水与废水处理效果等。

本书可作为高等院校资源循环科学与工程、环境科学与工程等专业本科生和专科生辅导教材,也可供从事新型吸附材料研究、应用和生产领域的相关专业技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

阴离子生物质吸附材料/高宝玉,许醒,岳钦艳著. —北京:科学出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-03-045483-6

I. ①阴… II. ①高… ②许… ③岳… III. ①阴离子-生物材料-离子吸附-研究 IV. ①O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 191420 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:肖 兴 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 8 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 8 月第一次印刷 印张: 20 3/4 彩插: 3

字数: 420 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前言

水环境污染是指排入水体的污染物在数量上超过了该物质在水体中的本底含量和自净能力即水体的环境容量,破坏了水中固有的生态系统,影响了水体的功能及其在人类生活和生产中的作用,降低了水体的使用价值和功能的现象。造成水体污染的原因是多方面的,其主要来源包括工业废水、生活污水、农业污水等。事实上,水体不只受到一种类型的污染,而是同时受到多种性质的污染,并且各种污染互相影响,不断地发生着分解、化合或生物沉淀作用。

水环境污染的污染物质中,有一部分的污染物质是以阴离子的形态存在于污染水体中,并对水生态环境及人体健康具有直接或潜在的危害。大部分的阴离子态污染物质都具有一定的潜在或显著性的毒性,能够引起不同程度的水环境问题。

水体中的硝酸盐(NO_3^-)、磷酸盐(PO_4^{3-})最直接的危害是引起水体富营养化。这种富营养化的形成具有历时短、危害大的特点,主要表现为藻类以及其他浮游生物的大量繁殖、水体溶解氧量的下降、鱼类或其他水生生物大量死亡、水体水质急剧恶化等。其表现形式为:恶化水体感观性能、破坏水体生态平衡等。重铬酸盐($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、亚砷酸盐(AsO_3^{3-})等被认为是对环境以及人体具有较强毒性的阴离子污染物质,这些离子进入水体后会破坏接受水体的水质,同时相关的阴离子也会随着生物链而发生迁移并且最终富集在人体内,从而对人体的健康造成巨大的危害和影响。自然环境中存在的高氯酸盐(ClO_4^-)虽然对水体中的生物不能造成急性毒性,但是其慢性毒性的影响也不可忽视。高氯酸盐对成年人引起的毒性主要表现为对神经系统的毒害,严重时可能会对骨骼、肌肉组织等产生病变影响;同时高氯酸盐可经饮用水、食物链及大气等多种途径进入人体,造成人体中高氯酸盐的积累。因此,美国国家环境保护局(U. S. EPA)于1998年在《饮用水安全法令》中将高氯酸盐列入污染候补名单。2005年2月美国国家科学院授命美国国家环境保护局,规定高氯酸盐在饮用水中的参考限值为 $24.5\mu\text{g/L}$ 。

目前对水中阴离子污染物的去除工艺包括化学还原法、化学沉淀法、吸附及离子交换、膜分离法、微生物法、水生物法以及电化学法等。其中,吸附技术在脱除阴离子污染物方面具有很大优势,尤其是基于静电作用的吸附技术。这是因为阴离子态的污染物质具有明显的负电性,可与正电的物质和胶体颗粒结合。因此,通过吸附技术去除污染水体中的各种阴离子污染物具有较为广阔的应用前景。

由于生物质资源具有成本低廉、来源丰富等特点,因此,利用生物质制备新型吸附材料、离子交换材料等环保材料已成为近年来环境材料领域的研究热点。据

国内外最新报道,用麦草、水稻、玉米等生物质农作物秸秆改性制备的吸附材料可用于污染土壤的修复、重金属废水的处理等。与传统吸附剂相比,生物质吸附材料具有产量丰富、成本低廉和可生物降解特点,因此是一类很有发展前景的环境友好材料。但是目前生物质改性制备新型吸附材料的研究主要集中于处理重金属吸附、染料吸附等方面,而将生物质制备成阴离子吸附材料并用于各种低浓度、持久性阴离子污染物的吸附处理研究还鲜有报道。与此同时,制备阴离子生物质吸附材料的关键在于所制备的生物质吸附材料既要有良好的稳定性和成本优势,同时还要与商业吸附剂或离子交换树脂具有相似的吸附性能。其技术难点在于如何达到高效、稳定、环境友好及经济四者统一,这需要解决以下技术关键:

(1) 对比各种改性方法的优缺点,探索出经济、合理、可行的阴离子生物质吸附材料的合成方法与工艺技术,研制出环境友好的、高效能的阴离子生物质吸附材料。

(2) 明确其改性机理,研究不同改性方法的最佳改性条件,使改性工艺及其产品具有商业应用价值。

(3) 揭示改性产品的结构性能与各种阴离子污染物的吸附效果之间的关系;研究饱和富集了阴离子污染物的吸附材料的再生可能性;并通过不同的再生方式,实现阴离子生物质吸附材料的有效再利用。解决好产品的稳定、高效、环境友好和经济的四者统一问题。

针对以上情况,本书将重点介绍利用成本低廉的生物质资源为原料(包括:麦草、玉米、棉花秸秆以及芦竹等),制备各种环境友好的阴离子生物质吸附材料的研究现状;针对不同形态的阴离子污染物,研究改性生物质吸附材料选择性去除富营养型阴离子污染物(硝酸盐、磷酸盐)、重金属型阴离子污染物(重铬酸盐)以及具有显著毒性的阴离子污染物(高氯酸盐)的能力及构效关系。

本书作者所在的研究团队在生物质吸附材料的基础研究、产品开发、生产工艺和工程应用等诸多方面,都进行了全方位的研究。在生物质吸附材料的研究领域已培养博士研究生6名和硕士研究生10余名,发表研究论文已有近百篇,申请国家发明专利10余项(其中已授权9项),有多项研究成果获得了国家级和省部级奖励。本书最主要的目的是把历年研究成果加以汇集,出版一部较为系统的有关生物质吸附材料的专著,以供有关同行专家探讨。本书全面论述了生物质吸附材料的制备工艺和应用技术,希望本书的出版能对我国新型吸附材料的研制、开发和应用有所帮助。

本书共13章。主要介绍了:①水中阴离子污染及处理工艺,吸附与吸附材料的分类,生物质吸附材料的研制现状;②阴离子生物质(主要为农业秸秆)吸附材料的制备工艺研究(吡啶催化法、乙二胺交联法和中间体引入法)以及产物的增重率和产率分析、热重分析、Zeta电位分析、比表面积及孔隙分析、扫描电镜分析、元素

分析以及各种能谱分析等;③阴离子生物质吸附材料对硝酸盐、磷酸根、重铬酸根以及高氯酸盐的吸附动力学、热力学以及过柱动态吸附研究等;④富集阴离子污染物吸附材料的再生研究、实际水与废水处理效果;⑤生物质(麦草秸秆)两性螯合吸附材料的合成方法及机理探讨。在每章后面都分别列入了参考文献,以方便查阅原始内容。

参与本书编写的有高宝玉、许醒、岳钦艳、王燕、李倩、王宇、谭心、陈素红、宋雯、王文懿和岳文文等,全书由高宝玉统一修改定稿。限于作者的水平和学识,书中难免有错误和不足之处,敬请专家和读者不吝指正,以便今后有机会进行进一步修订。

作 者

2015年5月

目 录

前言

第 1 章 水中阴离子污染及处理工艺	1
1.1 概述	1
1.2 水中各种阴离子的污染现状、环境危害及环境标准	4
1.2.1 硝酸盐离子	4
1.2.2 磷酸盐离子	5
1.2.3 高氯酸盐离子	6
1.2.4 重铬酸根离子	8
1.3 阴离子污染物的处理工艺	9
1.3.1 化学法	9
1.3.2 电化学还原法	10
1.3.3 膜分离法	11
1.3.4 膜生物反应器	12
1.3.5 水生物法	13
1.3.6 微生物法	14
1.3.7 吸附与离子交换法	15
1.4 本章小结	17
参考文献	17
第 2 章 吸附与吸附材料的分类	23
2.1 吸附	23
2.1.1 吸附概述	23
2.1.2 吸附的研究发展	23
2.2 吸附材料的分类	26
2.2.1 无机离子吸附交换材料	26
2.2.2 离子交换树脂	29
2.2.3 吸附树脂材料	30
2.2.4 纤维吸附分离材料	30
2.2.5 活性炭及活性炭纤维	31
2.2.6 甲壳素类吸附材料	32
2.2.7 工业固体废弃物类吸附材料	33

2.2.8 生物质吸附材料	33
2.3 本章小结	35
参考文献	35
第3章 生物质吸附材料的研究现状	37
3.1 秸秆资源化利用现状	37
3.1.1 秸秆的产生量	37
3.1.2 秸秆的主要利用途径	37
3.2 秸秆的主要组成和结构分析	39
3.2.1 纤维素	40
3.2.2 半纤维素	41
3.2.3 木质素	42
3.2.4 其他组分	43
3.3 纤维素改性研究进展	43
3.3.1 天然纤维素对重金属离子的吸附	44
3.3.2 纤维素预处理	44
3.3.3 纤维素化学改性	47
3.3.4 纤维素生物改性	51
3.4 纤维素吸附材料	52
3.4.1 阴离子吸附材料	53
3.4.2 阳离子吸附材料	53
3.4.3 两性离子吸附材料	54
3.4.4 离子螯合剂	55
3.5 本章小结	57
参考文献	58
第4章 阴离子生物质吸附材料的研究现状	63
4.1 阴离子生物质吸附材料的制备	63
4.1.1 生物质多孔吸附材料的制备	63
4.1.2 生物质阴离子树脂的制备	64
4.1.3 生物质金属负载吸附材料的制备	67
4.1.4 其他生物质吸附材料	69
4.2 生物质吸附材料去除阴离子的应用	70
4.2.1 硝酸盐、磷酸盐、氟离子的去除	70
4.2.2 高氯酸盐、氰离子的去除	71
4.2.3 重金属型阴离子污染物的去除	72
4.2.4 阴离子染料的去除	73

4.3 生物质吸附材料的再生	74
4.3.1 微波辐射再生法	74
4.3.2 化学试剂再生法	74
4.3.3 热再生和超声波再生	75
4.3.4 微生物再生法	75
4.4 本章小结	77
参考文献	78
第5章 阴离子生物质吸附材料的制备工艺	82
5.1 影响生物质秸秆改性的因素	82
5.1.1 纯纤维素的改性	82
5.1.2 纯木质素的改性	85
5.2 吡啶催化法制备阴离子麦草秸秆吸附材料的研究	89
5.2.1 合成影响因素的选择	90
5.2.2 单因素实验确定的最佳合成条件	92
5.2.3 正交试验确定合成条件对改性效果的影响	100
5.2.4 最佳合成条件的确定	103
5.3 中间体引入法制备阴离子生物质吸附材料的研究	103
5.3.1 环氧基中间体的制备	103
5.3.2 正交实验确定中间体制备的最佳工艺条件	108
5.3.3 中间体引入法制备阴离子生物质吸附材料	109
5.3.4 正交实验确定中间体引入法的最佳工艺条件	112
5.4 乙二胺交联法合成生物质吸附材料的研究	113
5.4.1 不同生物质及其投加量对改性效果的影响	114
5.4.2 溶剂 DMF 投加量对改性效果的影响	115
5.4.3 乙二胺投加量对改性效果的影响	115
5.4.4 三乙胺投加量对改性效果的影响	116
5.4.5 合成温度对改性效果的影响	117
5.4.6 合成时间对改性效果的影响	118
5.4.7 正交实验优化合成条件	119
5.5 本章小结	122
参考文献	123
第6章 阴离子生物质吸附材料的表征	124
6.1 物化成分分析	124
6.1.1 增重率和产率	124
6.1.2 热重分析	125

6.1.3 元素分析	126
6.2 物化表面分析	128
6.2.1 Zeta 电位分析	128
6.2.2 BET 比表面积及孔隙结构分析	129
6.2.3 扫描电镜分析	130
6.3 能谱分析	132
6.3.1 X 射线衍射分析	132
6.3.2 红外光谱分析	133
6.3.3 固体核磁共振分析	135
6.3.4 拉曼光谱分析	136
6.3.5 X 射线光电子能谱分析	139
6.4 本章小结	145
参考文献	146
第 7 章 阴离子生物质吸附材料对硝酸盐的静态吸附特性	148
7.1 吸附动力学和吸附热力学的主要模型	148
7.1.1 吸附热力学研究的主要模式	148
7.1.2 吸附动力学研究的主要模式	149
7.2 阴离子麦草秸秆吸附材料对水中硝酸盐的静态吸附研究	151
7.2.1 投加量对吸附效果的影响	151
7.2.2 吸附体系的 pH 对吸附效果的影响	152
7.2.3 阴离子麦草秸秆吸附材料对硝酸盐的吸附等温线	153
7.2.4 阴离子麦草秸秆吸附材料对硝酸盐的吸附动力学研究	155
7.2.5 阴离子麦草秸秆吸附材料对硝酸盐的吸附热力学研究	158
7.3 动态过柱吸附硝酸盐的实验研究	159
7.3.1 不同填柱高度的过柱穿透曲线	159
7.3.2 不同过柱流速的过柱穿透曲线	160
7.3.3 不同浓度硝酸盐的过柱穿透曲线	161
7.3.4 不同过柱 pH 的过柱穿透曲线	162
7.4 改性玉米秸秆对水中硝酸盐的吸附研究	162
7.4.1 改性玉米秸秆投加量对吸附效果的影响	163
7.4.2 溶液 pH 对吸附效果的影响	163
7.4.3 温度对吸附效果的影响	164
7.4.4 振荡时间对吸附效果的影响	165
7.4.5 竞争吸附试验	167
7.5 本章小结	168

参考文献	169
第 8 章 阴离子生物质吸附材料对水中磷酸盐的吸附研究	171
8.1 阴离子麦草秸秆吸附材料对水中磷酸盐的静态吸附研究	171
8.1.1 投加量对吸附效果的影响	171
8.1.2 吸附体系的 pH 对吸附效果的影响	171
8.1.3 阴离子麦草秸秆吸附材料对磷酸盐的吸附等温线	173
8.1.4 阴离子麦草秸秆吸附材料对磷酸盐的吸附动力学	174
8.1.5 阴离子麦草秸秆吸附材料对磷酸盐的吸附热力学	177
8.2 动态过柱吸附磷酸盐的实验研究	178
8.2.1 不同填柱高度的过柱穿透曲线	178
8.2.2 不同过柱流速的过柱穿透曲线	178
8.2.3 不同浓度磷酸盐的过柱穿透曲线	179
8.2.4 不同过柱 pH 的过柱穿透曲线	180
8.3 改性玉米秸秆对水中磷酸盐的吸附研究	180
8.3.1 投加量对吸附效果的影响	180
8.3.2 pH 对吸附效果的影响	180
8.3.3 初始浓度对吸附效果的影响	182
8.3.4 温度对吸附效果的影响	183
8.3.5 吸附动力学研究	184
8.3.6 吸附热力学研究	185
8.4 改性芦竹季铵盐吸附材料对溶液中磷酸盐的静态吸附作用	187
8.4.1 吸附材料投加量对水溶液中磷酸盐吸附效果的影响	188
8.4.2 溶液 pH 对水溶液中磷酸盐吸附效果的影响	189
8.4.3 振荡速率对溶液中磷酸盐吸附效果的影响	190
8.4.4 不同初始浓度的吸附动力学研究	190
8.4.5 不同溶液温度的吸附动力学研究	191
8.4.6 活化能的确定	193
8.4.7 吸附等温线	193
8.4.8 热力学参数	194
8.5 本章小结	195
参考文献	195
第 9 章 阴离子生物质吸附材料对水中高氯酸盐的吸附研究	197
9.1 阴离子麦草秸秆吸附材料对水中高氯酸盐的静态吸附研究	197
9.1.1 投加量对吸附效果的影响	197
9.1.2 吸附体系的 pH 对吸附效果的影响	198

9.1.3	阴离子麦草秸秆吸附材料对高氯酸盐的吸附等温线	199
9.1.4	阴离子麦草秸秆吸附材料对高氯酸盐的吸附动力学	200
9.1.5	阴离子麦草秸秆吸附材料对高氯酸盐的吸附热力学	203
9.2	动态过柱吸附高氯酸盐的实验研究	204
9.2.1	不同填柱高度的过柱穿透曲线	204
9.2.2	不同过柱流速的过柱穿透曲线	205
9.2.3	不同浓度高氯酸盐的过柱穿透曲线	205
9.2.4	不同过柱 pH 的过柱穿透曲线	206
9.3	阴离子玉米秸秆吸附材料对高氯酸盐离子的吸附特性研究	207
9.3.1	改性玉米秸秆吸附材料吸附动力学研究	207
9.3.2	改性玉米秸秆吸附材料吸附等温线测定	211
9.4	本章小结	213
	参考文献	214
第 10 章	阴离子生物质吸附材料对水中重铬酸盐的吸附	216
10.1	阴离子麦草秸秆吸附材料对重铬酸盐的静态吸附	216
10.1.1	投加量对吸附效果的影响	216
10.1.2	吸附体系的 pH 对吸附效果的影响	217
10.1.3	阴离子麦草秸秆吸附材料对重铬酸盐的吸附等温线	218
10.1.4	阴离子麦草秸秆吸附材料对重铬酸盐的吸附动力学	221
10.1.5	阴离子麦草秸秆吸附材料对重铬酸盐的吸附热力学	224
10.1.6	改性麦草秸秆吸附六价铬的机理研究	225
10.2	动态过柱吸附重铬酸盐	227
10.2.1	不同填柱高度的过柱穿透曲线	227
10.2.2	不同过柱流速的过柱穿透曲线	228
10.2.3	不同浓度重铬酸盐的过柱穿透曲线	228
10.2.4	不同过柱 pH 的过柱穿透曲线	228
10.3	阴离子玉米秸秆吸附材料对重铬酸盐的吸附	229
10.3.1	等电点	229
10.3.2	阴离子玉米秸秆投加量对吸附效果的影响	230
10.3.3	pH 对吸附效果的影响	231
10.3.4	接触时间和初始 Cr(VI) 浓度对吸附效果的影响	233
10.3.5	温度对吸附效果的影响	235
10.3.6	吸附动力学	236
10.3.7	吸附等温线	240
10.3.8	热力学分析	244

10.3.9 吸附机理	245
10.3.10 吸附柱数据分析	245
10.4 本章小结	256
参考文献	257
第 11 章 阴离子生物质吸附材料的再生研究	261
11.1 富集各种阴离子吸附材料的化学再生	261
11.1.1 不同再生溶液的化学再生效果研究	261
11.1.2 化学再生次数的效果研究	263
11.2 富集高氯酸盐吸附材料的化学及微生物再生	264
11.2.1 富集高氯酸盐吸附材料的化学再生	264
11.2.2 混合微生物菌群的驯化	264
11.2.3 富集高氯酸盐吸附材料的微生物再生	265
11.3 本章小结	269
参考文献	270
第 12 章 麦草秸秆两性螯合吸附材料的合成方法及机理探讨	271
12.1 麦草秸秆两性螯合吸附材料的合成机理探讨	271
12.1.1 麦草秸秆阳离子化的合成机理	272
12.1.2 麦草秸秆阴离子化的合成机理	272
12.1.3 麦草秸秆两性螯合吸附材料的合成机理	274
12.2 麦草秸秆两性螯合吸附材料的合成方法	274
12.2.1 单因素试验	274
12.2.2 正交实验确定合成条件对改性效果的影响	278
12.2.3 最佳合成条件的确定	279
12.3 麦草秸秆改性前后物化性质的变化	280
12.3.1 麦草秸秆改性前后 SEM 的变化	280
12.3.2 麦草秸秆改性前后比表面积的变化	280
12.3.3 麦草秸秆改性前后 IR 谱图的变化	281
12.3.4 麦草秸秆改性前后氮元素含量的变化	281
12.3.5 麦草秸秆改性前后热重-差热(TG-DSC)分析	282
12.3.6 麦草秸秆改性前后 X 射线衍射图的变化	283
12.4 麦草秸秆两性螯合吸附材料对重金属离子的吸附性能研究	284
12.4.1 麦草秸秆两性螯合吸附材料对 Cu(Ⅱ)的吸附性能研究	284
12.4.2 麦草秸秆两性螯合吸附材料对 Cu(Ⅱ)的吸附动力学研究	287
12.4.3 麦草秸秆两性螯合吸附材料对 Cu(Ⅱ)的吸附热力学研究	291
12.4.4 麦草秸秆两性螯合吸附材料对 Cr(VI)的吸附性能研究	293

12.4.5 麦草秸秆两性螯合吸附材料对 Cr(VI)的吸附动力学研究	297
12.4.6 麦草秸秆两性螯合吸附材料对 Cr(VI)的吸附热力学研究	299
12.4.7 麦草秸秆两性螯合吸附材料对混合离子的同步吸附性能研究	300
12.5 不同改性产品对比及结果探讨	302
12.6 本章小结	303
参考文献	304
第 13 章 实际水与废水处理效果	307
13.1 卧虎山水库水样的处理	307
13.1.1 改性麦草秸秆的处理效果	307
13.1.2 改性玉米秸秆的处理效果	309
13.2 济南光大水务二厂污水处理	310
13.2.1 改性麦草秸秆的处理效果	311
13.2.2 改性玉米秸秆的处理效果	312
13.3 平阴化肥厂废水处理	314
13.3.1 改性麦草秸秆的处理效果	314
13.3.2 改性玉米秸秆的处理效果	316
13.4 本章小结	317

彩图

第 1 章 水中阴离子污染及处理工艺

水是地球上最常见最丰富的物质之一,覆盖地球表面 70% 的面积。同时,水也是包括人类在内所有生命体生存所需的重要资源,是生物体最重要的物质组成部分,维系着生命存在的关键因子,被誉为生命之源。所谓水污染一般指某种物质进入水体后引起水体物理、化学、生物或放射性等方面特征的变化,从而影响水的有效利用,造成水质恶化的现象。水自身具有流动性,加上微生物和水生动植物的作用,使水体生态系统对污染物有一定的自净能力。当少量污染物进入水体中时,通过水体的自净能力,并不会引起水质恶化等污染问题,更不可能危及水体生态系统的平衡。但是,由于人们生活和工业活动过程中长期向自然水体排放污(废)水,导致有限的水体自净能力难以承受,从而引发严重的水污染问题。

我国属于水资源短缺的国家,据统计,我国人均水资源占有量只有 2200 m^3 ,仅为世界人均占有量的 $1/4$,被列为世界人均水资源缺乏的 31 个国家之一。我国不仅水资源贫乏,而且还伴随着日益严重的饮用水资源环境污染问题。国家环境保护总局 2004 年 6 月公布的调查资料显示:我国七大水系珠江水系、长江水系、黄河水系、淮河水系、辽河水系、海河水系和松花江水系,无一不受到污染。断面监测数据显示,只有 38.1% 的断面满足 I ~ III 类的水质要求。对大中城市地下水监测数据也表明:约 97% 的地下水受到污染,并且具有继续恶化的趋势。

另外,目前世界范围内,尤其是处于高速工业化进程中的发展中国家,都面临着严峻的水环境污染问题;与此同时,这些存在的水环境污染问题也可能会持续相当长的一段时间。据联合国环境规划署提供的资料,20 世纪 80 年代以来,印度大约 70% 的地表水已被污染,马来西亚有 40 多条主要河流污染严重,致使鱼虾绝迹。发展中国家已知的常见疾病中大约 80% 与水污染和饮水不卫生有关,发展中国家儿童的死亡,大约 $4/5$ 是由与水污染有关的疾病造成的。因此,针对全球性的水环境污染问题进行研究及治理具有重要的意义,任重道远。

2000 年在荷兰举行的第二届全球水论坛指出:水是人类生活和生态系统的生命,是各国发展的基本需求;全球 21 世纪的总目标是安全供水,饮用水卫生成为安全供水的主要挑战之一。

1.1 概 述

一般意义上,环境学概念的水环境污染指的是某些物质进入各种水环境体系

后,可能造成接受水体在某些方面(例如:化学、物理、生物或放射性等)发生具有显著特征的恶化,可能影响或暂时影响了接受水体的利用,并且造成接受水体水质恶化的情况。

进入水体中的污染物质主要包括物理性、化学性、生物性和放射性污染物质这四类。研究表明:目前造成的水污染问题主要是由化学性污染物质引发的。同时,相比物理性和生物性污染物质,化学物质引发的水环境污染问题可能造成的危害更直接也更持久。因此,多种化学性污染物质均被世界各国列为需要优先控制的水体污染物质。在可能造成水环境污染的化学性污染物质中,有一部分的污染物质是以阴离子的形态存在于污染水体中,并对水生态环境及人体健康具有直接或潜在的危害。水中以阴离子形式存在的污染物质非常多,其中大部分都具有一定的潜在或显著性的毒性,能够引起不同程度的水环境问题(Ye et al., 2012; Tian et al., 2011; Wang et al., 2009; Samatya et al., 2006; Bao and Gu, 2004; Schoeman and Steyn, 2003)。

水体中的硝酸盐(NO_3^-)、磷酸盐(PO_4^{3-})最直接的危害是引起水体富营养化(Hamoudi and Belkacemi, 2013; Jiang et al., 2013; Kwon et al., 2013; Sowmya and Meenakshi, 2013; 李敏, 2011; 肖新程等, 2009; 冯霄, 2008; 郑敏等, 2006; 徐乐中, 1996)。这种富营养化的形成具有历时短、危害大的特点,主要表现为藻类以及其他浮游生物的大量繁殖、水体溶解氧量的下降、鱼类或其他水生生物大量死亡、水体水质急剧恶化等。其表现形式为:恶化水体感观性能、破坏水体生态平衡等(Li et al., 2013; van Dijk and de Groot, 1987)。

重金属型的阴离子被认为是对环境以及人体具有较强毒性的一类污染物质,其典型代表为铬酸盐(CrO_4^{2-})、亚砷酸盐(AsO_3^{3-})等。铬作为一种氧化还原活性金属元素,通常以三价铬 $[\text{Cr}(\text{III})]$ 或者六价铬 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ 这两种最稳定氧化态形式存在于自然界及工业废水中。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 具有可溶性,在水体中通常以 CrO_4^{2-} 氧化态存在,具有很强的氧化能力和迁移能力;而且 $\text{Cr}(\text{VI})$ 能够以 CrO_4^{2-} 或者 HCrO_4^- 形态通过细胞膜及氧化生物分子扩散渗入细胞内,因此 $\text{Cr}(\text{VI})$ 比 $\text{Cr}(\text{III})$ 有更大的危险性,对生态环境和人类健康构成严重威胁(顾迎春等, 2010; Biswas et al., 2008; Baran et al., 2007; 黄力群等, 1990)。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 即使在低浓度下也具有相当高的毒性,其毒性大约是 $\text{Cr}(\text{III})$ 的五百倍,具有强毒性,可致癌致畸致突变。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 被列为对人体危害最大的8种化学物质之一,同时也被美国环境保护局(EPA)和中国环境保护局(EPB)定义为129种重点污染物的最高优先级。砷在自然环境下以无机化合物的形式广泛存在。在相对缺氧的水环境中砷主要呈现出砷(III)价态,其存在形态分别为 $\text{As}(\text{OH})_3$ 、 $\text{As}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$ 和 AsO_3^{3-} 。砷(V)为富氧水中砷的主要存在形态,其形态包括 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 。砷(III)与砷(V)相比,前者的毒性约是后者的10倍。砷中毒可引发结膜炎、皮肤损伤、糖尿

病、代谢系统紊乱、神经功能障碍、高血压、动脉硬化等心血管疾病以及各种癌症等。因此,世界卫生组织下属的国际癌症研究机构(Agent for Research on Cancer, ARC)、美国疾病控制与预防中心(Centers for Disease Control and Prevention, CDC)和美国环境保护局人类有害物质信息库(Integrated Risk Information System, IRIS)的分类系统中,均已将砷列为第一类致癌物质。

自然环境中存在的高氯酸盐(ClO_4^-)虽然对水体中的生物不能造成急性毒性,但是其慢性毒性的影响也不可忽视(Byrne et al.; Ricardo et al., 2012; Xie et al., 2011; Xu et al., 2011; Xu et al., 2010; Wu et al., 2010)。高氯酸盐对成年人引起的毒性主要表现为对神经系统的毒害,严重时可能会对骨骼、肌肉组织等产生病变影响;同时高氯酸盐可经饮用水、食物链及大气等多种途径进入人体,造成人体中高氯酸盐的积累(Steinmaus et al., 2013; Wang et al., 2008b; Greer et al., 2002)。因此,美国环境保护局(U. S. EPA)于1998年在《饮用水安全法令》中将高氯酸盐列入污染候补名单。2005年2月美国国家科学院授命美国环境保护局,规定高氯酸盐在饮用水中的参考限值为 $24.5 \mu\text{g/L}$ (Tikkanen, 2006)。

目前对水中阴离子污染物的去除工艺包括化学还原法(Wang et al., 2009)、化学沉淀法(郑敏等, 2006)、吸附及离子交换(顾迎春等, 2010; 肖新程等, 2009; 郑敏等, 2006; 孟凡生等, 2005)、膜分离法(冯霄, 2008)、微生物法(Fox et al., 2014; Wang et al., 2008a)、水生物法(郑家传, 2010)以及电化学法(李敏, 2011; 孟凡生等, 2005; 黄力群等, 1990)等。其中,吸附技术在脱除阴离子污染物方面具有很大优势,尤其是基于静电作用的吸附技术(Li et al., 2014; Hu et al., 2013)。这是因为阴离子污染物具有负电性,可与正电的物质和胶体颗粒结合。因此,通过吸附技术去除污染水体中的各种阴离子污染具有较为广阔的应用前景。

吸附技术处理水体中阴离子污染物的主要成本来源于所应用的吸附材料。利用生物质制备新型吸附剂、离子交换剂等环保材料是近年来环境材料领域的研究热点(Chatterjee and Schiewer, 2014; Yuvaraja et al., 2014; Ahmad et al., 2013; Gorgievski et al., 2013; Vankar et al., 2013; Farooq et al., 2010; Basci et al., 2004)。据国内外最新报道,用麦草、水稻、玉米等生物质农作物秸秆改性制备的吸附材料可用于污染土壤的修复、阴离子废水的处理等(Gorgievski et al., 2013; Farooq et al., 2010; Basci et al., 2004)。与传统吸附剂相比,生物质材料制备的吸附材料具有产量丰富、成本低廉和可生物降解等特点,是一类很有发展前景的环境友好材料(Gorgievski et al., 2013; Farooq et al., 2010)。

但是目前对生物质改性制备新型吸附材料的研究主要集中于处理阴离子吸附、染料吸附等方面,而将生物质制备成阴离子吸附材料并用于处理各种低浓度、持久性阴离子污染物的研究尚不多见。