

纤维素基吸附剂 ——绿色、经济的水处理材料

田 野 孟令蝶 吴 敏* 黄 勇

(中国科学院理化技术研究所, 北京, 100190)

摘 要 介绍了一类基于天然纤维素的水处理用吸附剂. 对纤维素修饰羧基等阴离子基团, 可以用来吸附水中的重金属阳离子 (如 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}). 对纤维素修饰铝铁或胺基等成分, 可以吸附水中含砷阴离子、氟离子等有害阴离子. 在纤维素上修饰疏水链, 可以吸附水中氯苯、染料等危害健康的有机物.

关键词 纤维素, 水处理, 重金属, 有害阴离子, 有机物.

1 我国的水资源现状

我国是严重缺水的国家. 首先, 从人均占有的水资源上看, 我国属于世界上人均水资源较少的 13 个贫水国之一, 目前我国还有三分之二的城市供水不足. 第二, 我国饮用水的质量不高, 全国农村有 3 亿多人仍在饮用不合格的水, 其中约有 1.9 亿人的饮用水中有害物质含量严重超标. 第三, 随着经济的高速发展, 我国的废水排放量逐年递增, 使许多河流受到了相当严重的污染, 进而还影响了近岸海域. 目前, 我国已有 36.6% 的河段水质属于五类或劣五类, 其中的 27.9% 已完全丧失直接使用的功能.

2 水的污染种类及治理方法

水资源的污染主要是由生活污水和工业废水造成的, 它们的排放造成了环境污染并严重影响了人类可持续发展. 要想治理这些污染, 首先需要了解污染物的性质. 根据水中污染物的种类, 可以将水污染大体分为三类: 重金属阳离子污染、有害阴离子污染和有机物污染.

2.1 重金属阳离子污染

“重金属”是对原子密度大于 $6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的一类金属和非金属的总称, 常见的有镉 (Cd cadmium)、铬 (Cr chromium)、铜 (Cu copper)、汞 (Hg mercury)、镍 (Ni nickel)、铅 (Pb lead)、锌 (Zn zinc). 由于重金属不能降解、不易代谢、趋于在体内积累, 所以大量重金属的摄入会导致一系列的生理紊乱和疾病. 例如过量的铜会导致虚弱、嗜睡以及精神性厌食; 高浓度的汞会导致神经错乱, 以及一些能力障碍, 例如读写困难、注意力分散、智力低下等等; 长期接受过量的镉会导致肾脏以及骨骼方面的病变.

2.2 有害阴离子污染

水中有害的阴离子有氟离子、含砷阴离子、含氮阴离子、含磷阴离子等等, 其中危害最大的是砷和氟. 砷已被美国疾病控制中心 (CDC) 和国际癌症研究机构 (IARC) 确定为第一类致癌物质, 它以三价和五价两种形式存在, 分别为亚砷酸根 (AsO_2^-) 和砷酸根 (AsO_4^{3-}), 砷的摄入会导致心血管疾病和神经系统疾病, 还会大大提高皮肤、肺、肝、膀胱、肾癌变的几率. 氟是哺乳动物牙齿和骨骼生长的必需元素, 但是从食物和水中摄入过量的氟会导致一些慢性疾病, 如牙齿长斑, 骨质疏松, 以及一些神经系统的疾病. 我国存在的一些“黄板牙村”就是因为村民长期饮用高氟水导致的. 我国对含砷含氟废水的排放要求是: 总砷含量低于 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 氟含量低于 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 世界卫生组织 (WHO) 对饮用水中砷、氟含量的规定为: 总砷含量不能超过 $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 含氟量不能超过 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 有机物污染

化学工业的发展使人工合成的有机物种类和数量与日俱增, 也使我们的水资源遭到了日益严重的有机物污染. 导致有机物污染的原因除了化学工业, 还有农业用杀虫剂的流失, 以及工厂废水的排放. 污

2010 年 6 月 25 日收稿.

* 通讯联系人, Tel 82543772 E-mail wum i@ mail ipc ac cn

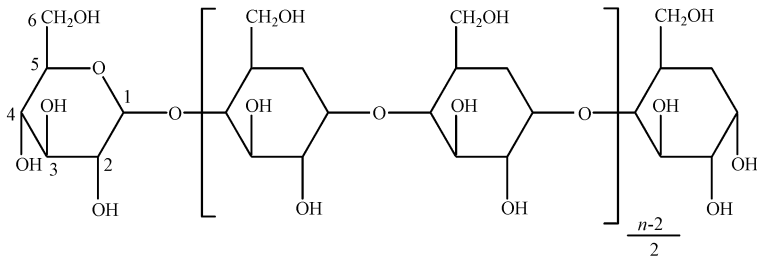
染性的有机物大多含氯和苯环。有机氯、多酚类有机物和芳香类有机物被认为是人类和动物毒性最大的物质。一些持久性有机污染物(例如杀虫剂)稳定性非常高,不仅可以在水中积累而且会以不可逆的方式进入地下水,污染水资源。有机染料也是造成有机物污染的重要方面,它们大多含苯环,有的还含有致癌性的偶氮键,主要来源于纺织业,皮革业,造纸业,染印业和化妆品业。由于含有苯环,使有机染料非常稳定,而且难以从水中去除。

2.4 水污染的治理方法

水污染的治理方法有许多,有物理方面的也有化学方面的,主要的方法有化学沉积法,膜工程法,电化学法,离子交换法,吸附法和生物法^[1-3]。其中,吸附法由于具有多样性、高效、易于处理,可重复利用,而且可能实现低成本而最受重视。活性炭是现在用得最广泛的吸附剂,主要用来吸附有机物,也可以用来吸附重金属,但是价格比较昂贵^[4-5]。磁性海藻酸盐不仅可以吸附有机砷,还可以用来吸附重金属^[6-7]。壳聚糖作为一种生物吸附剂,可以在不同的环境中分别吸附重金属阳离子和有害阴离子^[8-9]。骨碳、铝盐、铁盐以及稀土类吸附剂都是有害阴离子的有效吸附剂^[10-11]。稻壳、改性淀粉、羊毛、改性膨润土等都可以用来吸附重金属阳离子^[12-13]。随着水质的日益复杂和科技的进步,水处理用的吸附剂不仅要求高效,还要廉价,而纤维素作为世界上最丰富的可再生聚合物资源,非常廉价,可以成为理想的吸附剂基体材料。

3 纤维素的来源及改性方法

纤维素是植物中最重要的骨架成分,主要来源于棉花、木材、亚麻、秸秆等。纤维素是世界上最丰富的可再生资源,据不完全统计,全球每年通过光合作用产生的纤维素高达1000亿吨以上。几千年来,纤维素只被用来做能源、建材以及衣物,作为一种化学原材料,它的研究历史只有150年。纤维素的分子链结构式如下,它是由 β -D-葡萄糖基通过1-4苷键重复连接起来的线性聚合物,具有亲水性,手性,生物降解性等特征。纤维素的每个葡萄糖环含有3个活泼羟基,可以发生一系列与羟基有关的化学反应,因而被广泛地化学改性。纤维素的常见改性方法有:氧化反应、酯化反应、醚化反应、卤化反应、自由基接枝共聚反应:



3.1 氧化反应

不同的氧化剂可以把纤维素上的羟基氧化成不同的新官能团,如醛基、酮基、羧基或者烯醇基,从而给纤维素带来新的性质。高碘酸钠(NaIO_4)和氰基硼氢化钠(NaBH_3CN)可以把纤维素葡萄糖环的C2—C3键打开,并且将2,3位的羟基氧化成醛基,形成二醛基纤维素^[14]。TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化自由基)可以把纤维素表面的羟基直接定量氧化成羧基^[15]。

3.2 酯化、醚化反应

与低分子醇类一样,纤维素的羟基可以与酸发生酯化反应,与烷基化剂发生醚化反应。大多数纤维素衍生物都是由纤维素的酯化或醚化反应得到的,如属于酯化纤维素的纤维素硝酸酯、纤维素硫酸酯、醋酸纤维素,属于醚化纤维素的羟丙基纤维素,羧甲基纤维素,甲基纤维素等等。另外,在甲苯/三乙胺混合溶剂中,纤维素还可以与长链酸酐发生非均相酯化反应,在纤维素表面修饰疏水长链^[16]。

3.3 卤化反应

纤维素的卤化反应同样是发生在羟基上,代表了另一种纤维素的改性技术。Tashiro和Shimura用纤维素粉末与二硫酰氯反应,制得了氯化纤维素,这种氯化纤维素可以继续与乙二胺、硫脲、吡啶发生反应进行官能化^[17]。

3.4 自由基接枝共聚反应

自由基接枝共聚反应是通过引发剂在纤维素大分子上产生自由基,然后引发乙烯类单体在纤维素上进行聚合.可以用的引发剂有四价铈、五价钒、高锰酸钾、过硫酸盐、过氧化氢、光引发、高能辐射引发等等.其中最常用的引发剂体系是采用四价铈盐,如硝酸铈铵、硫酸铈铵. Gupta K C 研究组用铈离子引发接枝聚合对纤维素进行了一系列的改性,已接枝的侧链有:聚异丙基丙烯酰胺,聚丙烯酸乙酯,丙烯酸和甲基丙烯酸乙酯的共聚物,聚丙烯腈,聚丙烯酸甲酯,聚甲基丙烯酸甲酯等等^[18-21].其它的引发体系也经常用到,例如 Hashem 利用高锰酸钾/柠檬酸氧化还原体系作为引发剂,用向日葵的茎材料接枝了丙烯腈^[22]. Shibi 和 Anirudhan 用过氧化氢/硝酸亚铁铵氧化还原体系引发,在香蕉茎材料上接枝聚合了聚丙烯酰胺,继续用得到的材料氨化并且与琥珀酰酐回流,可以使材料表面羧基化^[23]. Bao-Xu 用微波辐射引发,在纤维素上接枝了丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物^[24].

4 改性纤维素在水处理中的应用

根据水中污染物的种类,可以选择不同的方法在纤维素上修饰不同的基团,进行水中污染物的吸附.

4.1 吸附重金属阳离子

羧基、磺酸基、磷酸基、伯胺基等基团可以吸附带正电的重金属阳离子,因此在纤维素上修饰这些阴离子基团就可以用来去除水中过量的重金属阳离子.这是改性纤维素在水处理吸附剂上用得最多的一个方面. Li 等合成了用柠檬酸修饰的橘皮纤维素,用来吸附水溶液中 Cd^{2+} , 吸附能力可达 101.2 mg g^{-1} , 并且用 $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 可以脱附掉 94% 的 Cd^{2+} ^[25]. Shibi 和 Anirudhan 合成的羧基化的香蕉茎材料对汞的吸附能力为: 30°C 下 138 mg g^{-1} , 60°C 下 210 mg g^{-1} ^[23]. 另外, Saliba 用锯末与丙烯腈反应,在锯末上修饰了氰基,再靠氰基与羟胺的偕胺肟化反应使锯末带有偕胺肟基,这种锯末可以高效吸附 Cu^{2+} 达 246 mg g^{-1} , 吸附 Ni^{2+} 达 188 mg g^{-1} ^[26]. Guclu 用硝酸铈铵作引发剂,用纤维素粉末分别接枝了聚丙烯酸 (PAA), 甲基基聚丙烯酰胺 (PNMBA), 聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (PAASo₃H), 以及丙烯酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的共聚物,并用这些改性纤维素吸附重金属离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 并进行对比,发现聚丙烯酸修饰的纤维素具有最高的阳离子吸附能力^[27]. O'Connell 在纤维素骨架上接枝了甲基丙烯酸缩水甘油酯并进一步用咪唑配体来官能化,得到的材料对重金属阳离子 Cu^{2+} , Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力分别为 68.5 mg g^{-1} , 48.5 mg g^{-1} 和 75.8 mg g^{-1} ^[28-30].

4.2 吸附有害阴离子

改性纤维素吸附阴离子的例子并不多.由于一些无机金属盐可以吸附有害阴离子,所以可以将一些金属盐修饰于纤维素上,用于砷、氟等的去除. Zhao Yaping 将 Fe(III) 负载于木棉纤维素上,用于水中五价砷的去除,可以达到饮用水标准^[31]. Mandal S 将 Zn-Al 层状双金属氢氧化物修饰于纤维素上,可以用来吸附水中 F^- , 负载率 27% 时,对 F^- 的吸附能力为 5.29 mg g^{-1} ^[32]. 另外,一些含氮的基团,如伯胺基、仲胺基、叔胺基、季铵盐以及吡啶基等,也可以吸附水中有害的阴离子,因此在纤维素上修饰这些含氮基团也可以用来去除水中过量的有害阴离子. Anirudhan T S 将椰子纤维与环氧氯丙烷、二甲胺反应,再用浓盐酸处理,可以得到一种阴离子交换剂用来吸附 As(V) ^[33].

4.3 吸附有机物

未经修饰的天然纤维素就可以吸附某些有机染料,如 Fath Deniz 利用新鲜树叶制得的干粉末作为一种廉价的吸附剂来吸附有机染料酸性橙 52 吸附能力可达 10.5 mg g^{-1} ^[34]. 改性后的纤维素将吸附更多种类的有机物. Boufi S 组用纤维素与辛酸酐进行非均相酯化反应,使纤维素表面修饰疏水链形成疏水微区,进而吸附有机物,对硝基苯、氯苯、二氯苯、三氯苯以及 2-萘酚都有很强的吸附作用^[35]. 另外,该组还用纤维素先吸附一层阳离子表面活性剂,同样对硝基苯、氯苯等有机物具有很强的吸附作用^[36]. Zhang LN 用修饰了磁性颗粒 Fe_3O_4 且包埋了活性碳的再生纤维素小球吸附有机染料甲基橙和亚甲基蓝,吸附能力分别可以达到 $0.004 \text{ mmol g}^{-1}$ 和 $0.002 \text{ mmol g}^{-1}$ ^[37].

5 应用前景

用天然纤维素这种价廉物丰的基体材料来制备水处理用吸附剂,不仅能实现降低成本的目标,而且可以实现废物利用.再加上原材料绿色无污染,可以进行多种改性来去除水中多种无机和有机污染物,因此纤维素基吸附剂在废水处理中一定具有广阔的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Tian JY, Chen Z L, Nan J, et al. Integrative membrane coagulation adsorption bioreactor (MCABR) for enhanced organic matter removal in drinking water treatment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 352(1/2): 205-212
- [2] Li M, A, Feng C P, Zhang Z Y, et al. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(16): 6553-6557
- [3] Sani B, Basile E, Rossi L, et al. Magnetic ion exchange resin treatment for drinking water production [J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2009, 58(1): 41-50
- [4] Godin-Salido M L, Lopez-Garzon R, Aranz-Mascaros P, et al. Study of the adsorption capacity to Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} ions of an active carbon/functionalized polyamine hybrid material [J]. *Polyhedron*, 2009, 28(17): 3781-3787
- [5] Szlachta M, Adamski W. Application of adsorption on powdered active carbon for the removal of dissolved organic substances from surface water [J]. *Ochrona Środowiska*, 2009, 31(2): 61-66
- [6] Lin S F, Zheng Y M, Zou S W, et al. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS and mathematical modeling study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2551-2556
- [7] Lin S F, Zheng Y M, Chen J P. Organic arsenic adsorption onto a magnetic sorbent [J]. *Langmuir*, 2009, 25(9): 4973-4978
- [8] Viswanathan N, Sundaram C S, Meenakshi S. Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 423-430
- [9] Liu X W, Hu Q Y, Fang Z, et al. Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal [J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 3-8
- [10] Binson L R, Sabatini D A. An evaluation of fish bone char as an appropriate arsenic and fluoride removal technology for emerging regions [J]. *Environmental Engineering Science*, 2009, 26(12): 1777-1784
- [11] Liao X P, Shi B. Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4628-4632
- [12] Baek D H, Ki C S, Um I C, et al. Metal ion adsorbability of electrospun wool/Keratin/Silk fibroin blend nanofiber mats [J]. *Fibers and Polymers*, 2007, 8(3): 271-277
- [13] Cruz-Guzmán M, Celis R, Hemosin M C, et al. Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 180-186
- [14] Kim U J, Kuga S. Polyallylamine-grafted cellulose gel as high capacity anion exchanger [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 946(1/2): 283-289
- [15] Ali S, Abulbu F, Beneventi D, et al. Self-aggregation of cationic surfactants onto oxidized cellulose fibers and coadsorption of organic compounds [J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3723-3731
- [16] Abulbu F, Boufi S, Labidi J. Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 52(2): 332-342
- [17] Tashiro T, Shimura Y. Removal of mercury ions by systems based on cellulose derivatives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(2): 747-756
- [18] Gupta K C, Khandekar K. Temperature responsive cellulose by ceric(IV) ion initiated graft copolymerization of N-isopropylacrylamide [J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 758-765
- [19] Gupta K C, Sahoo S, Khandekar K. Graft copolymerization of ethyl acrylate onto cellulose using ceric ammonium nitrate as initiator in aqueous medium [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(5): 1087-1094
- [20] Gupta K C, Sahoo S. Graft copolymerization of acrylonitrile and ethyl methacrylate monomers on cellulose using ceric ions [J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 239-247
- [21] Gupta K C, Sahoo S. Grafting of acrylonitrile and methyl methacrylate from their binary mixtures on cellulose using ceric ions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(5): 767-778
- [22] Hashan A. Amidoximated sunflower stalks (ASFS) as a new adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45(1): 35-42
- [23] Shibi I G, Anandhan T S. Synthesis, characterization and application as a mercury(II) sorbent of banana stalk (*Musa paradisiaca*)-polyacrylamide grafted copolymer bearing carboxyl groups [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(22): 5341-5352
- [24] Bao X H, Z, Peng W, Tong Z, et al. Preparation and adsorption performance of a cellulose adsorbent resin for copper(II) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 2951-2956

- [25] Li X, Tang Y, Xuan Z, et al. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(1): 69-75
- [26] Saliba R, Gauthier H, Gauthier R. Adsorption of heavy metal ions on virgin and chemically modified lignocellulosic materials [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2005, 23(4): 313-322
- [27] Guclu G, Gurdag G, Ozgumus S. Competitive removal of heavy metal ions by cellulose graft copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(8): 2034-2039
- [28] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. A chelating cellulose adsorbent for the removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solutions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 2888-2897
- [29] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. A modified cellulose adsorbent for the removal of $\text{nickel}(\text{II})$ from aqueous solutions [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81(11): 1820-1828
- [30] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions using a modified cellulose adsorbent [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2006, 24(4): 337-347
- [31] Zhao Y P, Huang M S, Wu W, et al. Synthesis of the cotton cellulose based $\text{Fe}(\text{III})$ -loaded adsorbent for arsenic(V) removal from drinking water [J]. *Desalination*, 2009, 249(3): 1006-1011
- [32] Mandal S, Mayadevi S. Cellulose supported layered double hydroxides for the adsorption of fluoride from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(6): 995-998
- [33] Anirudhan T S, Unnikrishnan M R. Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 60-66
- [34] Deniz F, Saygideger S D. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by paulownia *temenosa* steud. Leaf powder as a low-cost natural biosorbent [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5137-5143
- [35] Boufi S, Belgacem M N. Modified cellulose fibres for adsorption of dissolved organic solutes [J]. *Cellulose*, 2006, 13(1): 81-94
- [36] Abloul F, Boufi S, Belgacem N, et al. Adsorption of cationic surfactants and subsequent adsorbilization of organic compounds onto cellulose fibres [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2004, 283(3): 344-350
- [37] Luo X G, Zhang L N. High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/3): 340-347

CELLULOSE BASED ADSORBENTS

— GREEN AND LOW-COST MATERIALS FOR WATER TREATMENT

TIAN Ye MENG Lingdie WU Min HUANG Yong

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT

This paper reviews the adsorbents based on natural cellulose for water treatment. Cellulose modified with negatively charged groups such as carboxyls can be used for the removal of heavy metal ions including Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} . If cellulose is modified with anion adsorptive components such as aluminum, iron and amino groups, it can adsorb harmful anions such as fluoride and arsenic. Cellulose can also adsorb organics such as chlorobenzene and dyes if it is modified with hydrophobic chains.

Keywords cellulose, water treatment, heavy metals, harmful anions, organics