

秸秆材料的改性及其在水处理中的应用研究^{*}

李海江¹, 阚晓伟¹, 姜子闻¹, 张文轩¹, 严 涵¹, 杨 琥^{1*}, 程镭时^{1,2}

(1. 南京大学化学化工学院 教育部介观化学重点实验室 高分子科学与工程系, 南京 210093

2 华南理工大学 材料学院高分子所, 广州 510640)

摘要:当前水体污染问题日趋严重, 寻求高效、环保, 且成本低廉的水处理剂一直以来是水处理技术研究中的重要方向之一。秸秆是一类农作物废弃物, 材料中富含纤维素和木质素等天然高分子, 来源十分广泛, 且是一类可再生资源。然而目前过剩的秸秆材料大多仍是通过焚烧处理, 这不仅给大气环境带来危害, 还造成资源的极大浪费。将秸秆材料通过适当的处理和改性, 作为水处理剂, 应用于污水处理中, 无疑具有重要的现实意义和经济价值。本文详细综述了近年来国内外就秸秆材料的改性处理方法及其在水处理中的应用研究情况。

关键词: 秸秆材料; 改性; 水处理

引言

秸秆是成熟农作物茎叶(穗)部分的总称。通常指小麦、水稻、玉米、薯类、油料、棉花、甘蔗和其它农作物在收获籽实后的剩余部分, 是一类农作物的废弃物。由于秸秆富含氮、磷、钾等元素, 以及纤维素和木质素等有机物质, 它又是一种具有多用途且可再生的生物资源。我国是一个农业大国, 近年来随着我国农业生产的发展, 粮食产量大幅提高, 秸秆数量也随之增多, 加之省柴节煤技术的推广, 使得农村中有大量富余秸秆。数据表明每年我国产生的各种秸秆废弃物约合计有 7 亿吨, 其中麦草和稻草秸秆产量约占秸秆总量的一半^[1]。就目前秸秆材料的实际应用看, 全世界作物秸秆约有 66% 直接还田或作为生活能源而被烧掉, 19% 用作房屋建筑材料或蔬菜生产覆盖材料等, 12% 作为草食家畜的饲料, 另有 3% 左右作为手工艺业的原料^[2]。上述数据显示大多数秸秆材料最后是通过焚烧处理的, 而真正形成工业化规模生产的秸秆资源化利用技术还不多。这不仅造成资源的极大浪费, 其燃烧过程中产生的废气还同时给大气环境造成严重污染。因此如何加快秸秆材料的综合利用, 实现秸秆的资源化、产业化, 促进资源节约、环境保护和农民增收, 是当今我国农业领域中的重要课题之一。

此外, 近年来随着工业的迅猛发展, 水体污染问题也日益突出; 同时, 人们物质生活水平的不断提高对水质也提出了更高的要求。2007 年 7 月 1 日, 国家新修订的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 正式施行, 结束了延续 21 年之久的老标准 (GB 5749-1985)。新标准规定的指标由原来的 35 项大幅增加到 106 项, 部分指标的限值也更加严格。2008 年 6 月 25 日, 国家发布了 11 项包括制浆造纸、电镀、发酵等在内的新的更为严格的行业排放标准。这对于保护环境、保障人民的饮水健康以及提升人民生活质量具有重要的现实意义。

然而, 就当前的水体污染特点看, 水体中重金属离子、可溶性有机物质及难生物降解化合物等逐年增多, 而目前常规水处理手段对这一系列污染物很难做到一次性处理达标, 同时现行的许多水处理药剂还可能产生对环境有害的二次污染物质, 这无疑对环境保护以及可持续发展等带来不利影响。由于完全推翻现有的水处理工艺设施, 引进国外先进水处理生产线并不现实, 在原有工艺设施基础上, 寻求兼有高效、环保、经济且无二次污染的水处理工艺对污水进行进一步深度处理, 以符合国家排放标准, 保障水源安全, 无疑具有重要意义^[3,4]。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50633030 和 51073077) 和南京大学大学生创新训练计划项目资助;

* 通讯联系人: E-mail: yanghu@nju.edu.cn.

秸秆材料中富含纤维素和木质素等天然高分子, 分子链上分布有大量的羟基、羧基等活性基团, 能够对水体中的污染物质具有良好的絮凝及络合吸附作用。与其它可降解水处理剂相比, 除了均具有来源广、无毒性, 以及环境友好等特点外, 秸秆材料的成本极其低廉。此外, 更为值得一提的是, 秸秆材料是完全脱离石油资源的一类可再生资源, 可以说是取之不尽用之不竭^[5~7]。而通过常规的化学及物理手段对秸秆材料改性, 制备高效环保的水处理剂无疑极具经济和社会价值。本文就近年来国内外秸秆材料的常规改性处理方法及其在水处理中的应用研究情况进行系统综述。

1 秸秆材料的改性

秸秆材料中主要含有纤维素、半纤维素, 以及木质素等天然高分子。从秸秆材料结构看, 其中纤维素和半纤维素被木质素包裹, 且高分子链间通过氢键作用紧密结合, 有序程度较高, 因此秸秆材料通常具有水溶性差, 反应活性弱等不足之处。通过适当改性, 破坏原有的有序结构, 引进新的功能基团, 提高其反应性, 无疑可进一步加强秸秆材料的应用性能。目前针对秸秆材料的改性方法有: 水解、接枝共聚、醚化, 以及酯化作用等。

1.1 秸秆材料的水解反应

秸秆材料中天然高分子易于降解, 在酸性或碱性条件下, 都能发生水解作用, 有效地破坏高分子链间相互作用, 并利用溶解性差别, 可将纤维素、半纤维素, 以及木质素等分离开来。此外, 在较强酸碱性条件下, 秸秆材料还可进一步水解生成不同糖类物质, 如: 木糖、阿拉伯糖、葡萄糖, 以及半乳糖等。

秸秆材料在酸性条件下发生水解作用^[8~15], 常用的酸性物质, 包括硫酸^[8~10]、盐酸^[11~13]、磷酸^[14], 以及硝酸^[15]等, 其中硫酸应用最为广泛。Sun 等^[8]将黑麦秸秆分别与不同浓度的硫酸, 在不同反应时间时, 以固液比 1:10 的比例在 121 °C 的条件下反应。发现随着酸浓度和反应时间的增加, 滤出液中半乳糖、阿拉伯糖以及木糖的含量增加, 而葡萄糖的含量变化不大。陈尚钐等^[9]则采用正交试验法对稀硫酸处理玉米秸秆条件进行了优化; 李静等^[10]发现微波可以强化酸处理效果, 提高糖化速度。Herrera 等^[11]研究了不同浓度的盐酸(2%~6%)以及反应时间对高粱秸秆水解的影响, 得到最优化条件为: 100 °C 时在 6% HCl 中反应 83min, 滤液中各种物质的浓度分别为: 木糖 23.4g/L, 葡萄糖 4.7g/L, 糖醛 0.8g/L, 乙酸 2.8g/L。但是酸处理普遍存在的不足之处在于, 对设备要求较高, 且酸液不容易回收再利用, 会对环境造成危害。

此外, 秸秆材料在碱性条件下也能发生水解反应^[16~19]。与酸性条件下相比, 碱处理只需在较低的温度和压力条件下就可完成, 不过相应的处理时间会比较长, 一般是以小时甚至天来计量的。此外, 还与酸处理不太一样的是, 碱处理引起较少的还原糖得率, 而且处理液易于回收再利用^[16]。Sun 等^[17]将脱蜡的麦秆与 3%NaOH 在较大的固液比条件下, 在 45 °C 分别处理 2、5、12、15h, 产生 32.7%~41.5% 的半纤维素-木质素的复合物, 其中木质素含有 9.3%~14.3%。而且, 木糖在半纤维素-木质素以及残渣中都占有较大比例, 阿拉伯糖、葡萄糖、半乳糖等占有较小比例。而 Kim 等^[18]则将玉米秸秆与氢氧化钙以 1:0.5 (w/w) 的比例在有氧和无氧的条件下, 分别在不同温度下反应, 得到最适宜的条件为有氧条件下 55 °C 时反应 4 周时间, 91.3% 的葡聚糖和 51.8% 的木聚糖分别转化为葡萄糖和木糖。

此外, 生物降解法是水解秸秆材料最友好的方式之一^[20, 21], 酸碱处理方法一般对设备要求较高, 能耗也大, 而生物降解法实验条件十分温和。其中白腐真菌是最有效的处理富含木质纤维素农业废弃物的菌类之一。Hatakka^[20]研究了不同类白腐菌处理秸秆, 然后酶法糖化。结果发现处理 5 周后, 35% 的秸秆转化为还原糖, 而未经处理的秸秆只有 12% 转化为还原糖, 处理后得到的还原糖中含有 74% 的葡萄糖, 而未处理的仅含 42%。马晓轩等^[22]采用黑曲霉和康宁木霉混合培养法降解秸秆, 并进而对降解产生的还原糖采用非等温同时糖化发酵法和同步糖化发酵法进行发酵生产乙醇, 通过这种方法, 1g 秸秆可以产出 0.14g 乙醇。另外, 还有研究者发现, 在水解处理秸秆材料前, 进行适当的预处理, 如蒸汽爆破法^[23~25], 水解效果更佳。Grous 等^[23]研究表明, 将白杨木用蒸汽爆破法处理 24h 后, 再用酶水解, 有 90% 的材料水解, 而未经爆破的仅 15% 水解。

1.2 接枝法

水解反应使得秸秆材料发生降解,破坏了原有的有序结构,活化了分子链上羟基等基团,从而易于进一步通过接枝、醚化以及酰化等大分子改性方法,将不同功能基团接在秸秆材料上,提高其应用性能。接枝反应是一种常用的大分子改性手段,通过在材料表面接入其它支链,从而改善材料性能。金鑫等^[26]在玉米秸秆上,以丙烯酸为接枝单体试剂,采用过硫酸钾为引发剂、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,制备秸秆改性高吸水性树脂材料,如图1所示。整个制备过程分两步,首先对玉米秸秆进行提纯,并羧甲基化改性,以提高秸秆材料的亲水性,再通过与丙烯酸接枝共聚得到最终产品。作者考察了单体、引发剂以及交联剂用量等因素对产品的影响,得出最优化制备条件,该树脂吸收去离子水最高可达843倍。孙琳等^[27]还尝试采用丙烯酸与秸秆接枝制备耐盐性吸水树脂,得到最优化条件下制备的树脂吸盐水倍率很高,吸盐水(0.9%)可达68 g/g,该树脂可应用于医疗卫生等行业。郭焱等^[28]先将秸秆在碱液中蒸煮,以丙烯酸和丙烯酰胺作为接枝单体试剂,通过过硫酸钾引发共聚,制备农用高吸水性树脂,并通过正交试验优化了实验条件。实验结果表明该树脂具有良好的吸水保水,吸肥保肥性能。

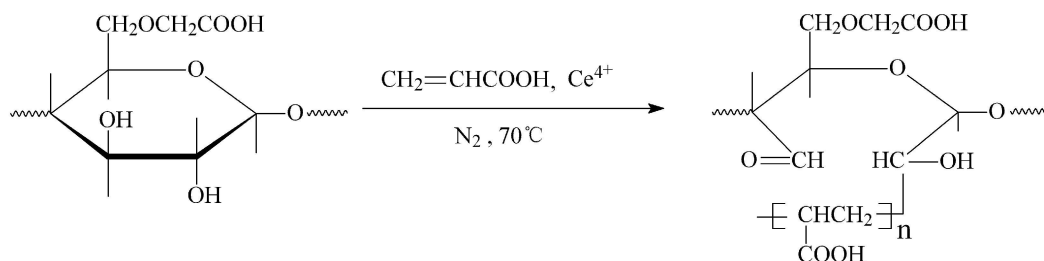


图1 秸秆中纤维素与丙烯酸接枝共聚反应式^[29]

Figure 1 Grafting copolymerization of acrylic acid on cellulose of straw^[26]

Samal等^[29]采用疏水性物质甲基丙烯酸甲酯在复合引发体系(CuSO_4 /氨基乙酸/过硫酸铵)下对稻草秸秆进行接枝改性,接枝过程中还与硅酸钠进行复合得到一种新型环保阻燃材料。阻燃性能研究表明,该阻燃材料氧指数为24.8%,而一般稻草秸秆和未复合硅酸钠的秸秆接枝聚甲基丙烯酸甲酯材料的氧指数分别为:18.8%和20.4%;此外,作者还通过FT-IR, SEM等手段系统地研究了该产物的分子结构,吸水性能以及生物降解性能。作者认为该材料由于具有环境友好以及低成本等特点,极具商业推广价值。

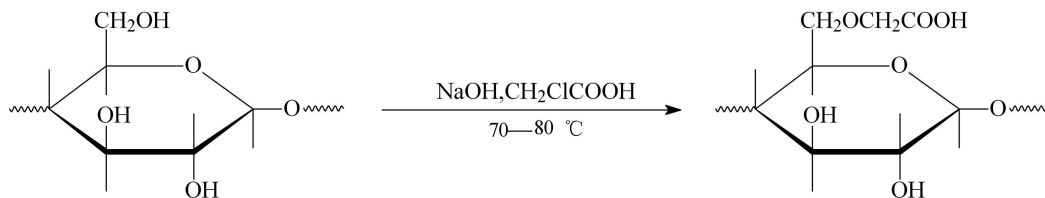
万顺等^[30]首先利用蒸汽闪爆处理技术对小麦秸秆进行处理,经阴离子化引入羧甲基后,在过硫酸钾和硫代硫酸钠氧化还原引发体系作用下,合成了羧甲基纤维素接枝甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的两性共聚物。作者不仅研究了蒸汽闪爆对植物秸秆制取羧甲基纤维素工艺的影响,还就反应温度、时间、引发剂用量、反应物配比等因素对秸秆接枝共聚反应进行了系统研究,并采用红外光谱对接枝物结构进行了鉴定。

1.3 醚化反应

此外,醚化反应也是一种常见的化学改性方法。秸秆材料中纤维素分子链上含有大量羟基,可与烷烃化试剂反应生成醚,如甲基醚、羟乙基醚以及羧甲基醚等。秸秆材料的醚化反应一般是先将秸秆在浓碱条件下碱化,再与醚化试剂反应,最后采用酸性物质中和、洗涤干燥,得到最终产物。

杨晓霞等^[31]以秸秆为主要原料,先采用氢氧化钠水溶液进行碱化,再以氯乙酸为改性剂,通过醚化反应对秸秆进行羧甲基化改性,如图2所示,再与无机铝盐进行复合,制得一种基于铝盐的新型无机/有机复合絮凝剂材料。发现该絮凝剂对高岭土模拟污水以及实际的市政污水均有较好的混凝效果。

许醒等^[32]以环氧氯丙烷为醚化剂,二甲胺为反应剂,对麦草秸秆进行改性,制备了一种新型阳离子吸附剂。通过正交试验方法考察了催化时间、试剂用量、活化反应和反应时间等各影响因素对秸秆的改性效果,在最佳条件下得到的阳离子吸附剂对硝酸根离子具有优良的吸附性能,去除率可达78.13%。并且研究结果表明催化条件对秸秆改性效果影响较大,其中催化时间是关键因素。

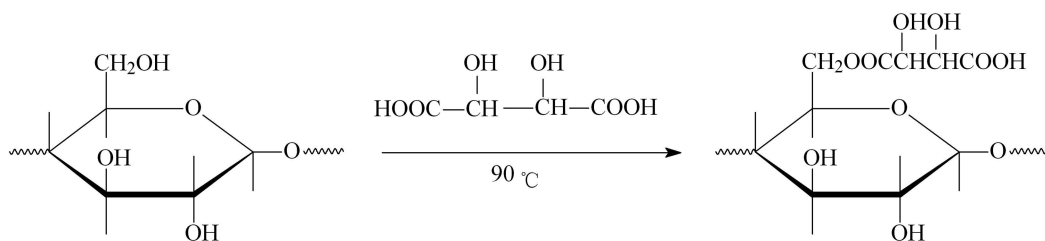
图 2 秸秆中纤维素与氯乙酸醚化反应式^[31]Figure 2 Etherization of cellulose of straw with chloroacetic acid^[31]

叶健与于淑萍^[33]以废弃秸秆为原料,在 NaOH 催化条件下,与阳离子醚化剂环氧丙基三甲基氯化铵(CTA)反应,制备了一种阳离子絮凝剂材料。通过正交试验,考察了反应时间、反应温度以及秸秆与 CTA 投料比等因素对絮凝剂制备的影响,发现秸秆与 CTA 投加比例最为重要,在秸秆与 CTA 投料比为 1:1,90 °C 下反应 4h 时,得到的絮凝剂产物性能最佳。作者还对其实絮凝性能进行了初步研究,发现在 pH 为 10 条件下,絮凝效果最佳。此外,叶健与于淑萍^[34]还尝试利用微波催化方法制备上述阳离子秸秆絮凝剂材料,并深入探讨了微波合成絮凝剂的工艺条件,与在其它合成方法相比,微波法具有合成时间短,效率高的特点,对污水具有很好的絮凝效果。

1.4 酰化反应

除了接枝和醚化反应,人们还采用酰化反应对秸秆材料进行改性。秸秆材料中天然高分子糖环上的羟基可与多种有机酸的衍生物如酸酐、酰卤(主要是酰氯)等反应,导入不同分子量的脂肪族或芳香族酰基。相比醚化反应,酰化反应不需经过碱化预处理,改性过程更为简易。秸秆材料中纤维素糖环上含有多个羟基,其中 C6-OH(与亚甲基相连的羟基),由于空间位阻相对较小,旋转自由,反应活性也较大。因此,一般而言,大多酰化反应都发生在 C6-OH 上。当然具体酰化反应发生在哪个基团上,还应与反应溶剂、酰化试剂的结构、催化剂以及反应温度等诸多因素有关。

Fang 等^[35]首先在一种稻草秸秆中提取了半纤维素,并以该半纤维素为原料,采用不同链长的酰氯(C3~C18)作为酰化剂,在 DMF/LiCl 复合均相体系下,进行反应,制备了一系列稻草秸秆半纤维素酰化产物。发现在最佳反应条件下,半纤维素中约 95% 的羟基被成功酰化,并且该产物经 GPC 检测,在 DMF/LiCl 复合均相体系下,反应前后半纤维素的水解和降解作用很小,热分析实验结果表明经酰化改性得到的产物其热稳定性能也得到提高。

图 3 秸秆中纤维素与酒石酸酰化反应式^[39]Figure 3 Esterification of cellulose of straw with tartaric acid^[39]

Gong 等^[36]将稻草秸秆与柠檬酸加热条件下反应,柠檬酸与秸秆中天然高分子分子链上自由羟基酯化脱水,接枝到稻草秸秆上,由于柠檬酸是一种多元酸,从而得到一种阴离子型改性吸附剂材料。作者将该材料应用于针对染料污水中亚甲基蓝的去除,发现其具有优良的脱除性能。Vaughan^[37]以及 Wartelle 等^[38]同样以柠檬酸为酰化剂,杨建梅等^[39]以酒石酸为酰化剂,采用类似方法分别对秸秆材料及农业副产品进行改性处理,如图 3 所示,并将其改性材料应用于针对重金属离子的脱除研究。

此外,Nada 等^[40]采用氯磺酸与磷酰氯混合试剂对棉花秸秆进行酯化制备得到一种阳离子交换树脂材料,发现经混合试剂改性的秸秆材料对污水中重金属离子(砷、铜、镉以及镍)的处理效率,要比仅采用单一氯磺酸或磷酰氯试剂改性得到的树脂材料,要高得多。Sun 等^[41]以 4-二甲氨基吡啶为催化剂,采用

乙酸酐对秸秆进行乙酰化改性,发现所得产物对水体中油性物质具有较好的处理效果。

1.5 其它改性处理

除了上述改性方法外,人们还尝试其它方法对稻草秸秆进行改性处理。陆静超等^[42]先采用酸碱方法对秸秆进行预处理,再通过两段式发酵方法制备生物絮凝剂,发现产絮效果稳定,60h 絮凝率为 90%以上,说明稻草秸秆完全可以作为廉价碳源制取生物絮凝剂。

另外,人们还通过高温烧结等方法,将秸秆材料炭化,制备成活性炭,以提高其吸附性能^[43~47]。Kannan 等^[43]以秸秆、锯木屑等为原料,先在 350℃下,二氧化碳气氛下炭化,然后在 750℃下活化,制得活性炭。并与已商业化的活性炭比较了对二价镉离子的吸附脱除性能,由秸秆炭化得到的活性炭表现出很好的镉离子去除性能。Streat 等^[44]采用类似方法炭化处理秸秆得到活性炭物质,并应用于处理苯酚和对氯苯酚污水,发现同样具有良好脱除效果,且其等温吸附行为符合 Freundlich 模型。

2 改性材料在水处理方面的应用

秸秆材料通过上述改性,可应用于不同领域。下面就其在污水处理中的应用,针对不同受污水体(如:含染料污水、重金属离子污水等)的净化进行分类综述,并就其作用机理进行讨论。

2.1 秸秆改性材料处理染料污水^[36, 48~52]

染料物质广泛应用于纺织、造纸、橡胶、塑料等行业。大多数国家都立法对染料污水的排放进行严格控制。对染料物质的主要处理方法有吸附、氧化-臭氧化作用、絮凝、离子交换等。其中活性炭对染料的吸附效果很好,但价格昂贵且再生能力低,很难回收再利用,所以其应用受到一定局限。而利用改性天然植物所得的高分子材料吸附剂却具有吸附能力强、成本低廉且环境友好等优势。

Robinson 等^[48]分别以苹果渣与稻草秸秆作为吸附剂材料,将其应用于处理染料污水,分别考察了两种吸附剂对含 5 种纺织染料混合溶液的处理能力。并就染料混合溶液起始浓度、吸附剂用量以及吸附剂颗粒大小等外界因素对其吸附性能的影响进行了系统研究。实验结果表明:秸秆和苹果渣对初始浓度为 200mg/L 的染料溶液吸附去除率分别达到了 80%和 96%。另外,吸附剂材料颗粒粒径越小,吸附能力越强。此外,有趣的是稻草秸秆等温吸附行为分别经 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合后,得到的等温吸附常数为负值,说明 Langmuir 和 Freundlich 模型均不能很好地描述秸秆材料的吸附行为;而上述两种模型对苹果渣的等温吸附描述结果却十分合理。

Batzias 等^[49]采用稀硫酸对小麦秸秆进行处理,得到一种部分水解秸秆材料。并以含有亚甲基蓝和碱性红 22 的溶液作为模拟染料污水,发现经酸处理的秸秆材料对染料物质具有较强吸附性能,对亚甲基蓝和碱性红 22 的吸附量分别达到了 26.12mg/g 和 109.24mg/g,且其效果随着酸处理时间的增长而增加。作者认为,这种性能的显著提高是因为在硫酸处理时有效地去除了秸秆中的半纤维素物质,降低了纤维素的结晶度,减少了木质素的覆盖程度,提高了材料的比表面,增加了秸秆与染料物质作用的位点。根据吸附动力学研究,发现其吸附行为符合 Lagergren 模型。

Gong 等^[36]通过柠檬酸酯化改性秸秆制得一种阴离子型吸附剂材料,并以亚甲基蓝为模拟染料污水,发现改性后的秸秆材料对染料物质的吸附脱除能力大幅提高。同时,经研究还发现,这种改性得到的阴离子吸附剂吸附效果受溶液的 pH、吸附剂用量、染料物质的浓度、溶液的离子强度以及接触时间等多种因素影响。实验结果表明经改性的秸秆材料在 pH 为 3 时吸附效果最佳;且当溶液中吸附剂的用量大于等于 1.5g/L 时,几乎能吸附染料浓度为 250mg/L 的污水中的所有染料物质;而当吸附剂的浓度大于 2g/L 时,对不同浓度染料液(50~450mg/L)的吸附脱除均能保证在 98%以上。

Ong 等^[50]以稻壳为原料,乙二胺为改性剂,制备了一种乙二胺改性秸秆材料。并将其应用为吸附剂。在不同外界条件下,分别考察其对一种阳离子型和一种阴离子型染料物质:碱性蓝(BB3)和活性橙(RO16),污水的处理能力。发现其针对这两种染料物质的吸附行为具有相反的 pH 依赖性:在低 pH 条件下(pH<4),对 RO16 具有较高的脱除性能,最大平衡吸附量为 60.24mg/g;而在高 pH 条件下(pH>4);对 BB3 具有较好的脱除效果,其最大平衡吸附量为 14.68mg/g。这是由于不同 pH 条件下,染料物质

以及吸附剂分子上离子基团的电荷强度不同,从而吸附剂与染料物质通过静电吸引相互作用的程度也不同;此外,还研究发现增加搅拌速率对 BB3 吸附行为没有影响,而对 RO16 的吸附量却有增进作用;吸附动力学表明其吸附行为均符合假二级吸附动力学模式;等温吸附行为均符合 Langmuir 和 Freundlich 模型。

Wu 等^[51]以未经任何改性处理的小麦秸秆材料为吸附剂,尝试处理分别含有亚甲基蓝和 Cu^{2+} 污水,以及上述两种污染物的混合溶液。在处理单一成分污水时,发现该材料在 $\text{pH}=4\sim 10$ 间对亚甲基蓝污水的处理效果无明显变化,但对 Cu^{2+} 污水的处理效果,在 $\text{pH}=5$ 时为最佳。其动力学吸附模式均符合 Elovich 模型,等温吸附行为 Cu^{2+} 污水符合 Langmuir 和 Redlich-Peterson 吸附等温模式;而亚甲基蓝污水符合 Redlich-Peterson 模型。且在 273K, $\text{pH}=5$ 是,对 Cu^{2+} 和亚甲基蓝最大吸附量分别为 7.05 和 60.66mg/g。而在处理亚甲基蓝和 Cu^{2+} 混合溶液时,发现随着其中一组分含量的增加,秸秆材料对另一组分的吸附量均在下降;且在两者共存时,亚甲基蓝更易于被吸附,这是由于亚甲基蓝与秸秆间的相互作用较 Cu^{2+} 强所引起的。

2.2 秸秆改性材料处理含重金属离子污水^[37-39, 43, 47, 53-58]

除了对染料物质的去除,秸秆改性材料还可应用于对重金属离子的脱除。近年来,由于工业飞速发展,含重金属离子污水逐年增多,对重金属离子的脱除十分重要。针对重金属离子的处理方法主要有吸附、过滤、电解、离子交换等手段,其中吸附作用是处理重金属离子最为有效的方法之一。从吸附机理看,吸附大多可分为络合吸附,螯合吸附和物理吸附等。而秸秆改性材料中天然高分子分子链上含有大量活性基团,可与重金属离子发生络合以及螯合作用;并且还可通过离子交换作用,达到最终去除重金属离子的目的^[53]。

Vaughan 等^[37]分别以柠檬酸和磷酸为酰化剂,改性玉米秸秆,并尝试其对 5 种不同金属离子(铜、钙、铅、镍以及锌)的吸附脱除效果,还与几种已商业化的阳离子交换树脂及羧甲基纤维素材料相比较,发现该玉米秸秆改性材料对上述金属离子处理效果与商业化产品性能相当。Wartelle 等^[38]利用柠檬酸对 12 种不同的农业副产品进行改性处理,并考察了改性材料对水体中 Cu^{2+} 的脱除性能,发现这些农作物副产品中,大豆壳经改性后对 Cu^{2+} 的吸附能力最佳,达到 92.16mg/g;且材料本体密度大($>0.6\text{g}/\text{cm}^3$)的农业副产品,如:胡桃壳等,改性后对 Cu^{2+} 吸附能力较差;而本体密度小且木质素含量低的农作物副产品改性材料对 Cu^{2+} 具有较佳的吸附脱除效果。杨建梅等^[39]采用酒石酸对秸秆材料进行酰化改性,制备了一种新型吸附剂材料,并考察了其对六价铬离子的吸附脱除性能。发现其吸附等温线较好地符合 Langmuir 吸附等温模式,说明秸秆改性材料对六价铬离子的吸附主要是通过化学键合作用结合的,并且其最大吸附容量为 5.266mg/g。

尹小红等^[54]利用农副产品废弃物:麦秆、荞麦皮、锯末、稻壳中的纤维素制备阴离子纤维素改性离子交换树脂,通过静态方法检测了改性材料对模拟电镀污水中六价铬离子的去除效果。发现离子交换剂的用量为 0.3g、离子交换时间为 30min, pH 值 2.5~3.5 时,对六价铬离子的去除率可达 99.5%以上,最大吸附容量为 76.4mg/g。并且达到吸附饱和的离子交换树脂在 8%的 NaOH 溶液中可再生,且再生率在 90%以上。

Li 等^[55]通过采用 Fe^{3+} 对秸秆材料进行修饰,发现制得的改性材料无论对模拟电镀污水还是实际生产排放电镀污水中六价铬离子均有很好的脱除效果,去除率分别为 96.84%和 96.00%。且在一定条件下,六价铬离子的解吸率可达到 87%~90%。此外,研究还表明其等温吸附行为符合 Langmuir 模型。

2.3 秸秆改性材料处理其它污水^[31, 32, 41, 44, 59, 60]

秸秆改性材料除了应用于含染料物质以及含重金属离子水体的净化处理外,还可用来处理其它污水,如:含油性物质污水^[41]、市政污水^[31]、制革污水^[59]以及含高浓度硝酸盐污水^[32, 60]等。

Sun 等^[41]以乙酸酐为酰化剂,对稻草秸秆进行乙酰化改性,由于所得产物具有很强的憎水性能,对水体中油性物质具有较好的处理效果,去除量可达 16.8~24.0g/g,并且随着乙酰化度的增加,材料吸油性能也随之提高。另外,秸秆改性材料与合成吸附剂相比,具有成本低以及生物可降解等特点。

此外, 杨晓霞等^[31]以羧甲基化改性秸秆与无机铝盐复合, 制得一种改性秸秆-铝盐复合絮凝剂材料。首先, 针对高岭土模拟污水, 系统考察了絮凝剂投加量, 温度以及 pH 等因素对其实际絮凝性能的影响, 发现该絮凝剂在室温下就能达到最佳絮凝效果, 且适用于较宽的 pH 范围(3~9)。此外, 还考察了该新型絮凝剂材料对实际市政污水的混凝效果, 与纯铝盐絮凝剂相比, 具有更佳的浊度去除性能, 而尽管对 COD 的去除效果略低于铝盐, 但复合絮凝剂在低投加量条件下, COD 去除率就达到 65%, 可满足污水初级处理的要求。

Saliling 等^[60]分别尝试以秸秆和木屑作为生物过滤器填充介质, 通过生物脱氮方法, 去除水产养殖等过程中产生的高氮含量污水, 以应对水质的富营养化问题。其脱氮性能还与一种价格较高的商业化高密度聚乙烯填料作对比, 发现秸秆和木屑的脱氮效果与商业化产品相当, 而 COD 去除率仅略低于商业化产品。此外, 作者同时指出秸秆和木屑材料由于其生物降解特点, 其使用寿命受到一定限制。

3 展望

秸秆材料来源广泛, 并且是一种可再生能源, 但就其目前应用水平看, 还处于一个较低层次, 大多秸秆材料还没有有效地充分地利用起来, 这不仅是一种资源浪费, 还造成环境污染。通过适当改性, 将其应用于污水处理中无疑是一种以废治废的好方法。综上所述, 秸秆材料在污水处理中已显示出良好的应用前景。在通过化学改性方法研制不同秸秆改性水处理剂中, 如离子交换树脂、絮凝剂以及高效吸附剂等, 针对不同污染物质, 从材料分子结构角度出发, 有针对性地对秸秆材料进行修饰, 嫁接有效功能基团, 进一步提高其污水处理能力, 是未来改性秸秆水处理剂研发的重要方向之一。

参考文献:

- [1] 曾晶, 龚大春, 田毅红, 王栋, 李德莹. 农产品加工学刊, 2007, 10: 7~10.
- [2] 罗学刚. 中国工程科学, 2004, 6(6): 91~94.
- [3] 苑宝玲, 王洪杰. 水处理新技术原理与应用. 化学工业出版社, 北京, 2006.
- [4] 李凤亭, 张善发, 赵艳. 混凝剂与絮凝剂. 化学工业出版社, 北京, 2005.
- [5] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用, 化学工业出版社, 北京, 2006.
- [6] 肖锦, 周勤. 天然高分子絮凝剂, 化学工业出版社, 北京, 2005.
- [7] Rinaudo M. Prog Polym Sci. 2006, 31(7): 603~632.
- [8] Sun Y, Cheng J J. Bioresour Technol. 2005, 96: 1599~1606.
- [9] 陈尚钊, 勇强, 徐勇, 朱均均, 余世袁. 林产化学与工业, 2009, 29(2): 27~32.
- [10] 李静, 杨红霞, 杨勇, 刘燕, 魏世强. 农业工程学报, 2007, 23(6): 199~202.
- [11] Herrera A, Téllez-Luis S J, González-Caballero J J, Ramírez J A, Vázquez M. J Food Eng. 2004, 63(1): 103~109.
- [12] Herrera A, Téllez-Luis S J, Ramírez J A, Vázquez M. J Cereal Sci. 2003, 37(3): 267~274.
- [13] 孙勇, 张金平, 杨刚, 李猛, 李佐虎. 化学工程, 2007, 35(10): 49~52.
- [14] Israilides C J, Grant G A, Han Y W. Appl Environ Microbiol. 1978, 36(1): 43~46.
- [15] Brink D L. United States of America. 5, 221, 357. Jun. 22, 1993.
- [16] Kumar P, Barrett D M, Delwiche M J, Stroeve P. Ind Eng Res. 2009, 48(8): 3713~3729.
- [17] Sun R C, Fang J M, Rowlands P, Bolton J. J Agric Food Chem. 1998, 46(7): 2804~2809.
- [18] Kim S H, Holtzapple M T. Bioresour Technol. 2005, 96(18): 1994~2006.
- [19] Kaar W E, Holtzapple M T. Biomass Bioenergy, 2000, 18(3): 189~199.
- [20] Hatakka A I. Eur J Appl Microbiol. 1983, 18(6): 350~357.
- [21] 王宏勋, 杜甫佑, 张晓星. 中国造纸学报, 2007, 22(4): 18~22.
- [22] 马晓轩, 范代娣, 马沛, 米钰, 骆艳娥, 朱晨辉, 惠俊峰, 薛文娇. 西北大学学报: 自然科学版, 2009, 39(1): 71~74.
- [23] Grous W R, Converse A O, Grethlein H E. Enzyme Microb Technol. 1986, 8(5): 274~280.
- [24] McMillan J D. Enzym Bio Prod. 1994, 566: 292~324.
- [25] Morjanoff P J, Gray P P. Biotechnol Bioeng. 1987, 29(6): 733~741.
- [26] 金鑫, 王可答, 刘利军. 化学世界, 2008, 49(10): 597~600.
- [27] 孙琳, 王存国, 林琳, 刘维, 肖红杰, 袁涛. 应用化工, 2007, 36(12): 1994~1996.
- [28] 郭焱, 李小燕, 李存本, 李仲谨. 精细化工, 2006, 23(4): 322~326.

- [29] Samal R, Sahoo P K. J Appl Polym Sci, 2009, 113(6): 3710~3715.
- [30] 万顺, 郝红英, 邵自强. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 190~193.
- [31] 杨晓霞, 周启星, 华涛, 王铁良. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1317~1321.
- [32] 许醒, 高宝玉, 岳文文, 岳钦艳, 王宇. 精细化工, 2008, 25(3): 273~276.
- [33] 叶健, 于淑萍. 皮革化工, 2006, 23(5): 42~44.
- [34] 于淑萍, 叶健. 皮革与化工, 2008, 25(3): 34~36.
- [35] Fang J M, Sun R C, Fowler P, Tomkinson J, Hill C A S. J Appl Polym Sci, 1999, 74(9): 2301~2311.
- [36] Gong R M, Zhong K D, Hu Y, Chen J, Zhu G P. J Environ Manage, 2008, 88(4): 875~880.
- [37] Vaughan T, Seo C W, Marshall W E. Bioresour Technol, 2001, 78(2): 133~139.
- [38] Wartelle L H, Marshall W E. Adv Env Res, 2000, 4(1): 1~7.
- [39] 杨剑梅, 高慧, 李庭, 程刚. 环境科学与技术, 2009, 32(10): 78~82.
- [40] Nada A M A, El-Wakil N A, Hassan M L, Adel A M. J Appl Polym Sci, 2006, 101(6): 4124~4132.
- [41] Sun X F, Sun R C, Sun J X. J Agric Food Chem, 2002, 50(22): 6428~6433.
- [42] 陆静超, 严灵均, 李大鹏, 马放, 魏利, 姜振寰. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(1): 161~164.
- [43] Kannan N, Rengasamy G. Water Air Soil Pollut, 2005, 163(1~4): 185~201.
- [44] Streat M, Patrick J W, Perez M J C. Water Res, 1995, 29(2): 467~472.
- [45] 周建斌, 邓丛静, 陈金林, 张齐生. 东北林业大学学报, 2008, 36(12): 59~61.
- [46] 陈军, 秦永生. 资源与发展, 2006, 4: 36~39.
- [47] Hsu N H, Wang S L, Lin Y C, Sheng G D, Lee J F. Environ Sci Technol, 2009, 43(23): 8801~8806.
- [48] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Water Res, 2002, 36(11): 2824~2830.
- [49] Batzias F, Sidiaras D, Schroeder E, Weber C. Chem Engn J, 2009, 148(2~3): 459~472.
- [50] Ong S T, Lee C K, Zainal Z. Bioresour Technol, 2007, 98(15): 2792~2799.
- [51] Wu Y J, Zhang L J, Gao C L, Ma J Y, Ma X H, Han R. J Chem Eng Data, 2009, 54(12): 3229~3234.
- [52] Abdel-Aal S E, Gad Y H, Dessouki A M. J Hazard Mater, 2006, B129(1~3): 204~215.
- [53] 王瑀, 王丹, 商士斌, 宋湛谦. 生物质化学工程, 2006, 41(1): 49~54.
- [54] 尹小红, 常建华, 徐家业. 西安石油学院学报(自然科学版), 2003, 18(1): 33~37.
- [55] Li C, Chen H Z, Li Z H. Process Biochem, 2004, 39(5): 541~545.
- [56] Chojnacka K. Pol J Env S, 2006, 15(6): 845~852.
- [57] Nikazar M, Afshari N. Afinidad, 2005, 62: 326~336.
- [58] Baig K S, Doan H D, Wu J. Desalination, 2009, 249(1): 429~439.
- [59] Contreras-Ramos S M, Alvarez-Bernal D, Trujillo-Tapia N, Dendooven L. Bioresour Technol, 2004, 94(2): 223~228.
- [60] Saliñ W J B, Westerman P W, Losordo T M. Aquacult En, 2007, 37(3): 222~233.

Modified Straw Materials and Their Applications in Wastewater Treatment^{*}

LI Hai-jiang¹, KAN Xiao-wei¹, JIANG Zi-wen¹, ZHANG Wen-xuan¹,

YAN Han¹, YANG Hu^{1*}, CHENG Rong-shi^{1, 2}

(1. *Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of MOE, Department of Polymer Science & Technology, School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;*

2 *Polymer Institute, College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Recently, the problem of water pollution turns more and more serious, and it is one of the hottest research projects in the field of the wastewater treatment to search for the new technologies with the characteristics of high efficiency, low cost and nontoxicity. Straw materials are a type of crop wastes, which are rich in various natural polymer materials, such as cellulose and lignin. Furthermore, the resources of straw materials are not only abundant in nature, but renewable. However, until now, the usual treatment for the excess straws is still incineration, which is not only destruction of the atmospheric environment, but waste of resources. Undoubtedly, it is practical significance and economic value to apply the modified straw materials in wastewater treatment. In this paper, the modification methods for straw and their applications in wastewater treatment have been reviewed in detail.

Key words: Straw; Modify; Water Treatment