

有机污染物处理中环境新材料研究

传统的有机污染物处理方法主要是生化降解,但是对于一些难降解有机物却无能为力,近年来难降解有机物处理方法的研究为人们所关注,主要集中在光催化电解,生物膜反应处理,电化学氧化方面。从材料上也显示出一定的特征,特别是以纳米二氧化钛为代表的纳米材料在光化学催化中的研究最为深入,此外,膜材料与新型电解电极的研究也较为普遍。

1 用于光催化氧化的纳米材料

纳米材料因其特有的颗粒尺寸和表面特性及其纳米材料特有的光催化剂性质在有机物氧化方面有着重要的应用。用于有污染物处理上,对纳米TiO₂的应用研究最为深入。

1.1 纳米 TiO₂

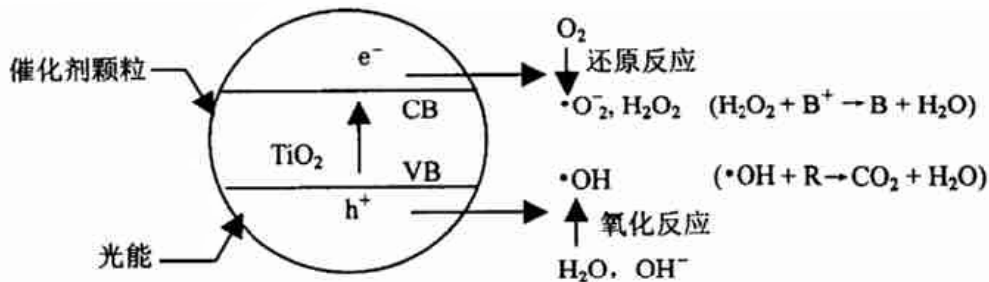


图1 纳米 TiO_2 光催化降解污染物的反应示意图

1.1.2 影响催化活性的因素与改性提高

纳米 TiO_2 在实际应用中也存在一些缺陷。就材料自身而言，影响其催化活性的因素主要有： TiO_2 的晶相组成^[4]； TiO_2 薄膜的晶粒尺寸^[5]； TiO_2 薄膜的表面面积和表面预处理^[6]； TiO_2 薄膜的厚度^[7]。

另外一些外在条件如水溶液pH值、外加氧化剂、载体等对它的催化作用也有

的催化氧化性能作了较有价值的研究。

2 膜材料研究

膜技术的发展在水处理方面有着重要应用，未用于有机污染物处理，特别是处理有机废水方面取得较大进展。

2.1 炭膜

炭膜是20世纪80年代中期发展起来的一种新型无机分离膜，是指由炭素材料构成的分离膜。炭膜中碳含量通常 $>80\%$ ，其余是少量的氢、氧和氮等元素。目前研究的炭膜的形状有纤维式、管式和平板式3种，结构有2种：一种为无支撑体膜，即对称膜，膜中各点结构相同；另一种为支撑体膜，即非对称膜。^[18] Centeno T. A.^[19]用酚醛树脂，通过高温热解制得分子筛炭膜。Fuertes A. B.^[20]以酚醛树脂为原料，通过气相沉积法制备出了一种选择吸附性炭膜。李文翠等^[21]用椰子壳制备的炭膜对印染废水有很好的处理效果。魏微等^[22]制备的酚醛树脂基微滤炭

称为电催化。电极在电催化反应中有如化学反应中的催化剂，所以电极材料的选择用同一般化学反应所用催化剂的选择规律相似^[30]，适当选择电极材料是提高电化学催化反应效率的有效途径。

刘元兰等^[31]以碳纤维电极为工作电极， CoSO_4 为催化剂，利用电生羟基自由基对中性红、罗丹明B、碱性品红等三种有机染料进行降解，研究电解电位、pH值、温度等因素对染料降解脱色的影响，在优化条件下，脱色率大于95%，COD去除率达90%以上。赵国华等^[32]研究了化学气相沉积法(CVD)制备得到的掺硼金刚石膜电极的物理性质和电化学性能。研究表明金刚石膜电极是一种非常适用于环保处理的新型电极。

电极的表面特性对于电极的催化效果有很大的影响。赵国华等^[33]采用电化学阴极还原-阳极氧化方法制备了纳米铂微粒电极。结果表明，在酸性、中性和碱性介质中纳米铂微粒电极对甲醇的电催化氧化性能均明显优于光滑铂片电极。

利用氧化物修饰电极可是电极的性能发生较大程度的改变。胡惠康等^[34]采用高温热解氧化沉积法将金属氧化物 SnO_2 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 、 PdO 修饰到钛基体表面，制备得到4种金属氧化物修饰电极。结果表明，电极在各种介质中的析氧电位和氧

12 (2) : 12 ~ 14

- [5] 王向阳, 梁文, 程继键. 提高二氧化钛光催化性能的途径. 硅酸盐通报, 2000, 1 : 53 ~ 57
- [6] Kim JS, Joo HK, Lee TK, et al. Photocatalytic Activity of TiO₂ Films Preserved under Different Conditions : The Gas - Phase Photocatalytic Degradation Reaction of Trichloroethylene. Journal of Catalysis, 2000, 194 : 484-486
- [7] Toshiya Watanabe, Shigemichi Fukayama, Masahiro Miyauchi, et al. Photocatalytic Activity and Photo - Induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol - Gel Process on a Soda - Lime Glass. Journal of Sol - Gel Science and Technology, 2000, 19 : 71 ~ 76
- [8] 江红, 戴春爱. 纳米 TiO₂ 光催化降解技术在污水处理方面的研究进展. 北方交通大学学报, 2003, 27 (6) : 101—105
- [9] 谷秀梅, 王承遇. 镍离子掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响. 硅酸盐学报, 2004, 32(5) : 558-563
- [10] M Sokmen, A Ozkan. Decolourising Textile Wastewater with Modified Titania : the Effects of Inorganic Anions on the Photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chem, 2002, 147 : 77 ~ 81

59 ~ 62

- [24]胡龙兴, 卞华松, 刘宇陆. 一种序批式生物膜反应器及其氧传递系数测定. 环境科学与技术, 2002, 25(3): 42-45
- [25]杨玉旺. 移动床生物膜反应器处理污水的研究应用进展. 工业水处理, 2004, 24(2): 12-15
- [26]Bouhbila E H , Aim R B , Buisson H . Fouling characterisation in membrane bioreactors . Separation and Purification Technology , 2001 , 22 - 23 : 123 - 132
- [27]Chang I S , Kim J S , Lee C H . The effects of EPS on membranefouling in a MBR process[C] . Cranfield University , U K , 2001 . 19- 28
- [28]Defrance L , Jaffrin M Y , Gupta B , et al . Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling[J] . Bioresource Technology , 2000 , 73 : 105 - 112
- [29]Tomas H , Judd S , Murrer J . Fouling characteristics of membrane filtration in membrane bioreactors [J] . Membrane Technology , 2001 , 122 : 10 - 13
- [30][29] 陶龙骧, 谢茂松. 电催化和粒子群电极用于处理有机工业污水. 工业水处理, 2000 , 20 (9) : 1 —3

纳米材料在环境检测中的应用

1 概述

纳米粒子也叫超微颗粒，一般是指尺寸在 1 ~ 100nm 间的粒子，它具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微颗粒（纳米级）后，它将显示出许多奇异的特性，即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质和大块固体时相比将会有显著的不同^[1]。有人预计超微粒子催化剂在 21 世纪很可能成为催化反应的主要角色^[2]。

纳米技术是指在纳米尺度范围内，研究电子、原子、分子和分子内在的规律及特征，并用于制造各种物质的技术。纳米技术的应用非常广泛，在环境保护领域主要用于水处理、大气污染控制、噪声控制以及环境监测等^[3]。

目前环境监测中常用的仪器往往只能分离或富集待测污染物，然后由人工检

斯坦福大学的研究员利用碳纳米管制成了一种可在室温下适时监测 NO_x 和 NH_3 在大气中浓度的探测器。该装置结构简单（由两端连有金属导线的碳纳米管组成），成本低，体积小（长度仅 3 微米）。其工作原理就是利用碳纳米管对气体吸附的高选择性和高活性^[13]。当半导体性的单层碳纳米管暴露于含有 NO_2 或 NH_3 的气氛中时，其导电性会发生急剧变化，通过这种效应可以探测这些气体在某些环境中的含量。这种传感器的灵敏度要远远高于现有室温下的探测器^[8,14]，且 SWNT 传感器具有较好的可逆性，在室温下可慢慢恢复，高温下得以快速恢复。

用作实验的纳米碳管直径为 1.8 nm，把单个的单层碳纳米管（S-SWNT）密封在 500 mL 的玻璃瓶中， NO_2 （ $2 \sim 200 \times 10^{-6}$ ）或 NH_3 （0.1% ~ 1%）在 Ar 或空气（流速 700 mL/min）的携带下流过玻璃瓶，测量 SWNT 的电导。金属 PS-SWNT 金属系统显示出 p2 型晶体管的性质，在不同的门电压下，电导有几个数量级的变化^[15]。电流 - 电压曲线表明：S-SWNT 暴露在 NH_3 中 10 min，其电导减低 100 倍，而暴露在 NO_2 中其电导增加 3 个数量级。这说明通过测定碳纳米管导电率的变化可以测定上述气体的含量，从而可用作 NO_2 和 NH_3 的传感器，并且可反复使用。

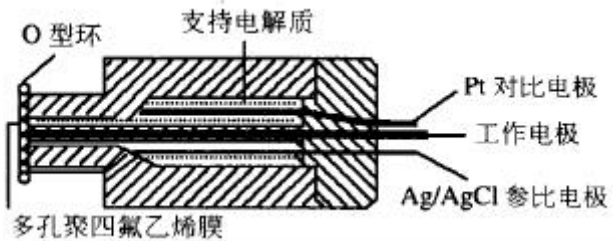
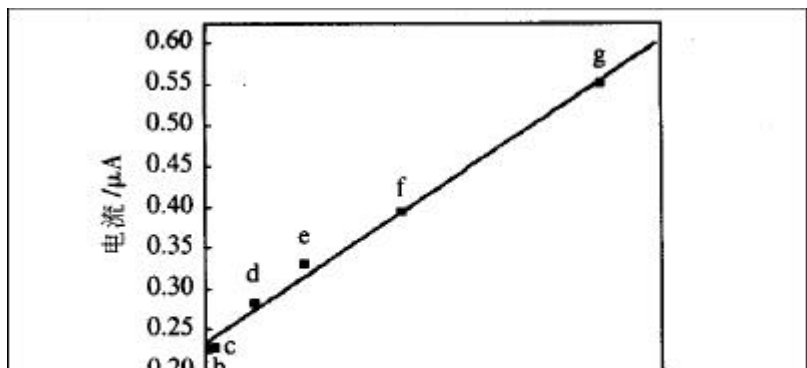
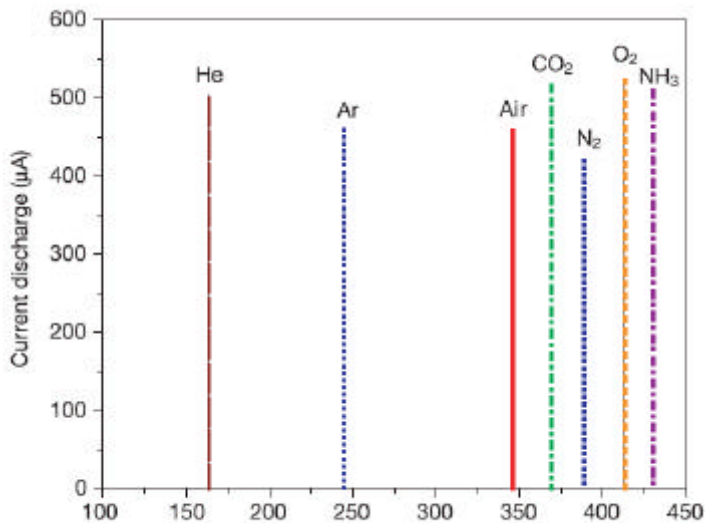


图 1 CO 气体传感器结构图



和氦气 (He) 等惰性气体。另外，介质击穿电压尽管不取决于气体浓度，但已经知道的是所产生的电流值与浓度对数呈正比 (图 4)，这一结果表明气体能够被定量分析^[9]。



离醇、酮、醚、酯、有机酸类的性能。

他们的结果表明，多壁碳纳米管是一种性能优异的气相色谱固定相。与相同比表面积的石墨化碳黑（Carbopack B）相比，多壁碳纳米管具有更强的保留能力，适合于分离沸点相对较低的化合物；具有更均匀的表面，表现为极性化合物也可得到对称的色谱峰形；理论塔板数较小。此外，表面涂渍 5%（W/W）的 Carbowax 20M 后，多壁碳纳米管可以用于分离极性化合物，甚至是强极性的小分子有机酸^[11]。

3 碳纳米管在水污染监测中的应用

3.1 多壁碳纳米管（MWNT）测定环境水样中微量苯酚

苯酚是一种对人体有毒害作用的污染物，造纸、炼焦、医药、农药和有机燃料均会造成苯酚的环境污染。目前，对环境中微量酚的测定方法主要采用 4-氨基安替比林法，该法只能有效地测定挥发酚中酚羟基的对位上无取代基的酚类。其他常用的方法有光谱法和色谱法，但样品需经过较复杂的预处理。以极谱分析法

纳米管在分离技术（如毛细管电泳、高效液相色谱等）及其检测器件的研制中也必将发挥重要的作用。（3）利用碳纳米管开口顶端的吸附性能，在碳管内填充活性物质可制备高效、高稳定性、高抗毒性的分子级催化剂。

总之，利用纳米材料制造的传感器将在测量流量、pH、离子浓度、微生物浓度、味觉、触觉^[31]等各环境要素方面有更高的灵敏度，用于环境检测将大大提高环境检测的效率，从而使人们能够对环境的变化做出及时的反应。

参考文献：

- [1] 孙晓刚，曾效舒，程国安. 碳纳米管的生产及应用[J]. 人工晶体学报, 2001, 30(4): 398~403.
- [2] 刘伟利, 纳米修饰电极与环境污染测定. 同济大学硕士学位论文, 2004: 6~14.
- [3] 康克军, 王学武, 高文焕. 纳米监测技术调研及核技术运用可能性分析[J]. 核电子学与探测技, 1999, 19(3): 227~230.

- [19] 袁倬斌, 王月伶, 张君, 等. 碳纳米管在电分析中的应用[J]. 化学通报, 2004, 7: 473 ~ 476.
- [20] K.G.Ong, C.A.Grimes. A Carbon Nanotube-Based Sensor For CO₂ Monitoring [J]. *Sensors* 2001, 1: 193 ~ 205.
- [21] A. Modi, Ni. Koratkar, E. Lass, et al. Miniaturized Gas Ionization Sensors Using Carbon Nanotubes [J]. *Nature*, 2003, 424: 171 ~ 174.
- [22] 李权龙, 袁东星. 多壁碳纳米管作为气相色谱固定相的性能研究[J]. 化学学报, 2002, 60 (10) : 1876 ~ 1882.
- [23] H. Yi , K. Wu, S. Hu, et al. Adsorption Stripping Voltammetry of Phenol at Nafion-modified Glassy Carbon Electrode in the Presence of Surfactants [J]. *Talanta*, 2001, 55: 1205 ~ 1210.
- [24] 吕少仿. 水中微量苯酚的碳纳米管化学修饰电极测定法[J]. 环境与健康杂志, 2004, 21 (2) : 104 ~ 106.
- [25] 胡军福, 刘丹萍. 碳纳米管修饰电极在酸性溶液中对 NO₂-的检测[J]. 鄱阳师范高等专科学校学报, 2001, 21 (6) : 52 ~ 54.
- [26] P. Liu , J. Wu. Carbon Nanotube Powder Microelectrodes for Nitrite Detection [J]. *Sensors and Actuators B*, 2002, 84: 194 ~ 199.
- [27] Y. D. Zhao, W. D. Zhang, Q. M. Luo, et al. The Oxidation and Reduction Behavior of

环境纳米技术在废水处理中的研究应用

纳米科技是以 1~100nm 分子大小的物质或结构为研究对象的学科，是指通过一定的微细加工方式，直接操纵原子、分子或原子团、分子团，使其重新排列结合，形成新的具有纳米尺度的物质或结构，并研究其特性，由此制造具有新功能的器件、机器以及其他各个方面的应用科学与技术。它是现代物理(介观物理、量子力学、混沌物理和分子生物学等) 和先进工程技术(计算机、微电子和扫描隧道显微镜等技术) 结合的产物。

纳米材料则是指在三维空间中至少有一维处在纳米尺度范围(1~100nm) 或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料在机械性能、磁、光、电、热等方面与普通材料有很大的不同，具有辐射、吸收、催化、吸附等新的特性。纳米材料的这些特性对水体中的某些污染物有着独特的作用，使得纳米科技在现代的水处理中有着美好的应用前景，将使传统的水处理技术发生突破性进展。

污水中通常含有有毒有害的物质、悬浮物、泥沙、铁锈、异味污染物、细菌病毒等，污水治理即是上述物质从水中去除。传统的水处理方法主要有物理法、化学法和生物法等。传统的污水处理方法一般效率较低、成本高、有的存在二次污染等问题，使得污水治理一直得不到很好的解决。纳米技术的出现及其在水处理中的研究发展，可望使废水处理技术在不久的将来会有较大

农药的优点是它不会产生毒性更高的中间产物，这是其它方法所无法相比的。

1.2.2 氯代有机废水处理

卤代有机化合物包括卤代脂肪烃、卤代芳香烃、卤代脂肪酸等。这类物质在各国提出的优先控制的有害物质“黑名单”中占有相当大的比例，因而研究其催化分解条件、机理都有很大的现实意义。这类物质在光催化分解的过程中，一般都先羟基化，再脱卤，逐步降解，直至矿化为 CO_2 、 H_2O 等简单的无机物。

日本东京大学用纳米 TiO_2 光催化剂与臭氧联合进行废水的净化处理。在模拟废水处理的实验中，以质量浓度为 13mg/L 的3-氯酚的水溶液为模拟废水，分别采用纳米 TiO_2 光催化剂与臭氧联合，单独用光催化剂纳米 TiO_2 单独用 O_3 三种方法对其进行处理。纳米 TiO_2 光催化剂与臭氧联合2h后，可将所含3-氯酚完全去除，效果明显高于其他两种方法。用内表涂覆纳米 TiO_2 光催化剂的陶瓷圆管处理质量浓度为 5.5mg/L 苯酚和三氯乙烯水溶液的实验表明，苯酚在1.5h后完全分解，三氯乙烯亦很快在2h内完全分解。

英国伦敦和安大略核子技术环境公司利用人工采光和纳米 TiO_2 开发了一种新的常温光催化技术，将工业废液和污染的地下水中的多氯联苯类化合物完全分解为 CO_2 、 H_2O 和 HCl 。

1.2.3 含油废水处理

含油废水中含有脂肪烃、多环芳烃、有机酸类和酚类等有机物，自身很难降解。采用纳米 TiO_2 的光催化氧化技术，可以迅速地降解这些有机物。

TiO₂具有分解病原菌和毒素的作用。在玻璃上涂一薄层TiO₂，光照射3h达到了杀死大肠杆菌的效果，毒素的含量控制在5 %以下。而一般抗菌剂只有杀菌作用，但不能分解毒素。

一般常用的杀菌剂Ag、Cu等能使细胞失去活性，但细菌被杀死后产生的内毒素不能消除。内毒素是致命物质，可引起伤寒、霍乱等疾病。纳米TiO₂经光催化后能与细菌细胞或细胞内的组成成分进行生化反应，导致细胞死亡并将细菌死后产生的内毒素分解。实验证明，纳米TiO₂对绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、芽杆和曲霉等具有很强的杀灭能力。利用纳米TiO₂和太阳光进行水处理灭菌技术取代传统的氯化法水处理灭菌已经成为可能。

1.2.6 酞酸酯的降解

酞酸酯是塑料中的一种添加剂。随着时间的推移，它们由塑料中转移至环境中，目前已成为一种全球性污染物，对环境和人类造成了一定伤害。酞酸酯在天然水体中属于难生物降解的化合物但在水体表面微层中富集。

南开大学环境科学系利用纳米TiO₂(锐钛矿型)对水体表面微层中酞酸酯的光降解进行研究表明：在TiO₂ 2g/L、光强大于0.000072Lux、pH = 6.0、溶解氧浓度为0.1mol/L、光照8h的情况下，光降解符合一级动力学方程。

2 纳滤膜技术

2.1 纳滤膜的概念和分离特性

单价离子。膜法软化水在美国已很普遍，佛罗里达州近10多年来新的软化水厂都采用膜法软化，代替常规的石灰软化和离子交换过程。主要优点是无污泥，无需再生，完全去除悬浮物和有机物，操作简单和占地省等，而投资、操作和维修及价格等方面与常规方法相近，因此纳滤技术在该领域具有较强的竞争力。

2.3 工业废水的处理

研究表明，NF膜耐酸碱，有优良的截留率，对重金属有很好的去除率，不存在膜污染问题。石油工业的含酚废水采用NF技术，酚的脱除率可达95%以上，且在较低压力下就能高效脱除废水中的镉、镍、汞、钛等重金属。

2.3.1 含金属废水的处理

在金属加工和合金生产排出废水中含有浓度相当高的重金属镍、铁、铜和锌等。为了使这些含重金属的废水符合排放要求，一般的措施是将这些重金属处理成氢氧化物沉淀除去。钢铁厂的酸洗废液如果采用纳滤膜技术处理后，不仅可以回收90%以上的废水，使之纯化，而且同时使重金属离子含量浓缩10倍，浓缩后的重金属具有回收利用的价值。

2.3.2 处理受污染的地下水

随着工业和农业的发展，工业废水和农业排放废水进入地下使地下水中的有机物含量增加，这些有机物还容易与水处理过程中的氯反应生成致癌性的三卤化物（THM）。据报道，纳滤膜能够有效的去除这些有机物。在美国佛罗里达州，利用纳滤膜脱除饮用水中97%的有机卤，总有机碳

化硅粒子上的吸附也同样通过氢键,由于大量的O-H氢键的形成使得吸附力变得很强,这种吸附为化学吸附,弱物理吸附容易脱附,强化学吸附脱附困难。吸附不仅受粒子表面性质的影响,也受吸附相的性质影响,即使吸附相是相同的,但由于溶剂种类不同吸附量也不一样。例如,以直链脂肪酸为吸附相,以苯及正己烷溶液为溶剂,结果以正己烷溶液为溶剂时直链脂肪酸在氧化硅微粒表面上的吸附量比以苯为溶剂时多,这是因为在苯的情况下形成的氢键很少。

粘土矿物夹层纳米复合材料的大比表面积,有机基团及孔径尺寸的可调变,使之可作为吸附剂应用于液体分离、离子交换、络合物交换等。Mortland 提出采用有机胺改性粘土矿物吸附可去除可溶性苯酚、氯苯酚等。Lee 等报道四甲基胺基交换有机粘土能吸附苯、甲苯、二甲苯。孙家寿用铝交联蒙脱石能有效地吸附磷,利用十六烷基三甲基溴化铵(C9UAB)一膨润土复合材料吸附水中酚,其吸附效率为73.88%。用硅钛交联膨润土可较好地降低废水中的COD。朱利中等用CTMAB一膨润土吸附有机物,对非极性弱极性有机化合物,主要起分配作用,等温吸附曲线呈线性;对中等极性有机化合物,除分配作用外还有吸附作用;对强极性有机化合物,主要是表面吸附作用,等温吸附曲线呈非线性。因此,粘土矿物夹层纳米复合材料有可能成为理想的水处理剂,其用于环境保护的研究日趋活跃。

4 其他纳米水处理技术

4.1 纳米零价铁在水处理中应用

4.2 纳米磁性物质净化装置

一种新型的纳米净水剂具有很强的吸附能力和絮凝能力，是普通净水剂 $AlCl_3$ 的10~20倍，可将污水中的悬浮物完全吸附沉淀下来，再采用纳米磁性物质净化装置可去除水中的铁锈、泥沙和异味等。

4.3 “Z氏水处理法”纳米技术

采用以纳米材料为核心制成的多元复合新型高效水处理剂的“Z氏水处理法”纳米技术，应用于城市污水治理和各类工业废水治理，已显现出其独特的效果和应用前景。

综上所述，由于纳米材料具有常规材料所不具备的特性，近十年来，纳米材料的制备技术及其应用研究发展迅速。纳米技术处理废水的潜力巨大、前景广阔，但目前国内外都还处在开始研究阶段，据报道，新型的纳米净水剂具有很强的吸附能力，是普通净水剂的10~20倍，可将污水中的悬浮物和铁锈、异味等污染物除去。通过纳米孔径的过滤装置，还能把水中的细菌、病毒去除。净化和淡化海水的选择性滤膜，不仅成本低，而且所需能量还不到目前的1/10。采用多重悬浮聚合法制备的直径几百微米左右的聚合物复合微球，具有多孔，廉价等特点，对染料有较好的吸附性，可望用于染料废水处理。尽管在环境保护中的应用研究才刚刚开始，但初步的研究成果足以显示其巨大的应用前景和价值。随着人们对环境的日益重视，纳米技术和材料在环保领域的应用、尤其是在废水处理工程中的应用将在21世纪得到发展，并对解决全球性的水荒和水体污

- [19] 弓晓峰, 简敏菲, 刘春英. TiO_2 光催化氧化固定化技术在水处理中的应用. 南昌大学学报(工科版). 2003. 25(2): 31-34
- [20] 梁震, 王焰新. 纳米级零价铁的制备及其用于污水处理的机理研究. 工程与技术. 2002. 4: 14-16
- [21] Goswami D Y. A review of engineering development of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection process [J]. Journal of Solar Engineering, 1997, 119(3): 101-107
- [22] Soltaniehm, Mouosavim. Application of charged membrane in water softening [J] J. Membr. Sci., 1999, 154(1): 53
- [23] Hamza A. Chowlhury G. Matuura T. Characterization of a novel charged thin-film composite nanofiltration[C]. Abstracts Posters. In: ICOM'93, Heidelberg, 1993
- [24] Galtseva O V. Grishin E P. Nosoval L L. Cellulose acetate sulfate for preparing NF membrane [P]. RU 2047622,
- [25] Guiver M D, Tam C M. Preparation and membrane application of functional group polysulfones[C]. Macromol, 1992 Invited Lect. In: IUPAC Int. Symp. MACROMOL, 34th, 1992. 473-484
- [26] Kim H T, Park J K, Lee K H. Preparation, characterization, and performance of poly (acrylamidocaproic acid) partially neutralized with calcium for use in nanofiltration[J]. J. Appl. Polymers Sci., 1996, 60: 1811-1819
- [27] Guizard C, Larbot A, Cot L. A new generation of membranes based on Organic-inorganic polymers[C]. Proc. Int. Conf. Inorg. Membranes, Montpellier, 1990. 55
- [28] Lin C, Flowers D F, Liu P K T. Characterization and performance evaluation of modified commercial ceramic