

农林废弃物处理工业废水的研究进展

刘传富, 孙润仓, 张爱萍, 任俊莉

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 农林废弃物是一种重要的生物质资源, 但目前尚没有得到充分利用, 随着石油等化石资源总量的日益减少, 农林废弃物的利用受到越来越多的关注。介绍了农林废弃物作为生物吸附剂在含油污水、含重金属离子废水、印染废水等方面的应用。

关键词: 农林废弃物; 吸附剂; 重金属离子; 废水; 吸油剂

中图分类号: TQ085.413

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0084-04

Advance in application of agricultural and forest residues in wastewater treatment

LIU Chuan-fu, SUN Run-cang, ZHANG Ai-ping, REN Jun-li

(State Key Lab of Pulp and Paper-making Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The utilization of annually renewable agricultural and forest residues, which is an important lignocellulosic biomass, has been attracting increasing interests all over the world. The application of agricultural and forest residues as bio-adsorbents in the treatment of wastewater containing spilled oil, heavy metal ions, and dyes is reviewed.

Key words: agricultural and forest residues; adsorbent; heavy metal ions; wastewater; oil sorbents

农林废弃物是农业和林业生产与加工过程中产生的副产品, 数量巨大, 具有可再生、再生周期短、可生物降解、环境友好等诸多优点, 是重要的生物质资源, 主要有树皮、果壳、锯末、秸秆、蔗渣等。在农村, 农林废弃物主要用于直接燃烧产热, 此外还有一部分用作饲料、肥料和制浆造纸工业的原料, 但是这些领域的利用量不足农林废弃物总量的 50%。由于没有得到转化利用, 每年有大量的农林废弃物被弃置于自然环境或露天焚烧, 既造成了对生态环境的污染, 又造成了资源的极大浪费。

随着石油、煤炭等不可再生资源的日益短缺, 以农林废弃物等可再生资源为原料制备工业新产品的研究引起了世界各国的关注。近年来, 欧洲各国、日本农业及化学科学家正在积极探索以农林废弃物等可再生资源为原料生产化工新产品, 用来替代以石油为原料的化工产品^[1]。越来越多的国家特别是发达国家已经把农林废弃物等可再生资源的转化利用列入社会经济可持续发展的重要战略。在我国, 随着经济的迅速发展, 资源消耗量巨大, 石油等化石资源总量递减速度非常快, 开发利用农林废弃物资源, 逐步补充或替代化石资源, 是关系到我国社会经济可持续发展的重大问题。

将农林废弃物资源转化为化工原料或新型工业

材料有 2 种方式: 一种是将农业林废弃物分离为纤维素、半纤维素和木质素后分别转化为工业产品, 这种转化效率高, 农林废弃物可以获得最大程度的高值化利用, 但步骤较多, 工艺繁琐; 另一种是将农林废弃物全部组分直接转化为工业产品, 这种方式不仅能够简化工艺, 降低生产成本, 而且减少了农林废弃物组分分离过程中带来的环境压力, 农林废弃物用作生物吸附剂处理工业废水就是典型的应用。农林废弃物作为生物吸附剂可用来去除废水中油污、重金属离子, 还可以处理有机污染物及放射性废水, 甚至可以用来从海水中回收贵金属, 应用前景十分广阔。本文对此进行了综述。

1 农林废弃物处理含油污废水

近年来, 石油产品的海上运输和近海的开发生产造成了海岸线水体和近海的严重污染。据统计, 每年因突发性溢油事故而流入江河、海洋的石油为 300 万 ~ 500 万 t。如果不及时回收, 这些溢油将会带来巨大的环境危害。通常 1 t 石油可在海面上形成 12 km² 的油膜, 这些油膜覆盖在海面上不仅浪费了宝贵的石油资源, 而且还会阻隔海气交换过程, 影响生物链循环, 破坏海洋生态平衡, 对海洋生物带来严重的危害。另外在内陆, 油田、冶炼厂的径流以及

收稿日期: 2006-03-31

作者简介: 刘传富(1978-), 男, 博士生, 020-87114858, chuanfu_liu@163.com; 孙润仓(1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事资源化学的研究。

石油化工厂的废水也造成了内陆地区的水体污染,特别是近年来在开采、运输和精炼过程中石油意外泄漏和故意排放事件屡有发生,这些溢油对当地居民生产、生活用水和动植物的生存带来了严重威胁。

吸附法是解决油污染的根本方法,其关键在于吸油剂的特性:对于海洋溢油,要求吸油剂具有很快的吸油速度,要有足够的浮力,能长时间浮于水面上,便于吸油和吸油后的回收、无毒性等。亲油性和疏水性强的聚丙烯和聚氨酯都是广泛应用的合成吸油剂,但是这些合成吸油剂不能生物降解,后处理困难,给环境带来了严重的二次污染。

农林废弃物本身具有一定的吸油性。肖伟洪等^[2]研究了天然多孔灯心草对柴油和机油的吸附性能,发现灯心草是一种优良的吸油剂。Saito等^[3]发现雪松树皮具有很强的吸油能力,且随着树皮纤维组织尺寸的增大,吸油量也随之增加,他们还发现干燥的树皮吸油效率是湿树皮的2倍。但是,由于农林废弃物细胞壁组分中含有大量的羟基,吸水后难以浮在水面上,另外,羟基的亲水性使其容易被生物腐蚀降解,这限制了农林废弃物在吸附油污方面的应用。

采用化学方法改性农林废弃物,用疏水性基团取代羟基,可以提高农林废弃物的疏水性,制备性能优良的吸油剂,其显著特点是成本低廉、吸油力强、操作快速方便、易于回收。Sun等^[4-5]对无溶剂条件下乙酸酐化学农林废弃物改性制备吸油剂进行了研究,发现以蔗渣为原料制备的1g吸油剂吸油量可达11.4~20.2g,以麦草为原料制备的1g吸油剂吸油量达12.0~28.8g,高于合成吸油剂聚丙烯纤维的吸油量(10g)。另外,这些吸油剂可重复使用多次,在吸附油后可以通过挤压的方法回收油,并且可以自然降解,不会对环境产生污染,具有广泛的应用前景。Maurin等^[6]用脂肪酰基叠氮化合物改性锯末,发现改性后的锯末对油污的亲合力增加,可脱除水中的油污。

2 农林废弃物处理含重金属离子废水

近几十年来,汞、铅、镍、铬、镉、铜、锌等重金属污染负荷与日俱增,其危害性引起了世界各国环境学者的关注。将农林废弃物直接用于吸附溶液中的金属离子,一方面是由于其物理结构上孔隙度较高,比表面积较大,可以与金属离子发生物理吸附;另一方面,某些农林废弃物中含有较多的活性物质,这些物质的存在有利于金属离子的吸附。

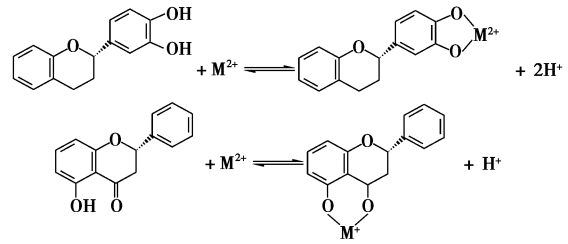


图1 单宁作为离子交换剂的离子交换示意图

单宁中含有多个邻位酚羟基结构,可以作为一种多基配体与金属离子发生络合反应,如图1所示。张力平等^[7]采用落叶松单宁去除水中的 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等有毒金属离子,去除率达到65%~90%,显示出良好的金属离子去除能力。树皮、花生皮、洋葱皮等农林废弃物富含单宁等多羟基酚类化合物,可以用来吸附溶液中的重金属离子。Randall等^[8]研究了多种树皮对金属离子的吸附性能,发现水杉、赤杨、黑樱桃、威斯康星红槭、糖槭、黑松、水杉、银枞和西特喀杉等树皮均具有优良的重金属离子吸附能力。

使用富含单宁的树皮等农林废弃物吸附金属离子时,通常会由于低分子质量的可溶性酚溶解而造成处理后废水颜色加深,形成二次污染,并削弱了对金属离子的吸附能力。研究发现,采用甲醛、酸、碱进行化学预处理可以有效改善农林废弃物的性质,避免这类物质的溶解。Vazquez等^[9]在50℃及酸性条件下用甲醛处理磨碎的松树皮,用以固定单宁等多羟基酚类化合物,处理后的树皮对溶液中的 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 具有良好的吸附性能。Aoyama等^[10]采用硝酸和甲醛处理落叶松树皮,发现羟基酚的溶解现象基本消除,处理后的树皮具有良好的 Cr(VI) 去除能力。Fujii等^[11]也采用硝酸和甲醛处理针叶木树皮,发现处理后的树皮不仅重金属离子吸附能力提高,而且具有很强的从海水中吸附铀的能力。

果胶质的聚半乳糖醛酸中含有大量的羧基,具备较强的金属离子结合能力。研究发现,甜菜渣中含有大量的果胶质,可以作为优良的重金属离子天然吸附剂。Reddad等^[12]通过实验证明,果胶质中的大量羧基是甜菜渣吸附金属离子的活性部位。他们还探讨了甜菜渣去除金属离子 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的机理,计算了平衡参数。Gardea-Torres-dey等^[13]发现,蛇麻草中富含羧基,具有较强的铅离子去除能力。

农林废弃物物理强度较差,通常没有足够的强度用于废水处理。Laszlo等^[14]发现通过化学交联可

以有效改善其物理强度,他们在室温条件下采用表氯醇处理富含果胶质的大豆壳和甜菜渣,发现处理后的大豆壳和甜菜渣不仅能够提高物理强度,还能提高阳离子结合性能。

尽管农林废弃物具有一定的重金属离子吸附能力,但由于活性组分含量较少,吸附能力较差。除含有活性组分外,农林废弃物还含有大量的羟基,这些羟基易于化学改性,通过化学改性可在农林废弃物中引入金属离子吸附能力强的活性基团,如羧基、巯基、磷酸根、硫酸根、胺基等。陈玉成等^[15]将玉米芯酸化后用巯基或 EDTA 络合,发现活化后的玉米芯对汞有较强的吸附能力。Lehrfeld 等^[16]采用环状酸酐、三氯氧磷、氯磺酸化学改性燕麦壳、玉米芯和甜菜渣,得到的产物中富含羧基、磷酸根和硫酸根,具有很强的金属离子结合能力。Morita 等^[17]通过化学反应制备了木材-聚乙烯亚胺(Wood-PEI)、木材-二硫代氨基甲酸盐(DTC-Wood)和偕胺脲化木材(AO-Wood)吸附剂,这些吸附剂都具有很强的金属离子吸附能力。Hassan 等^[18]制备的偕胺脲化蔗渣吸附剂对金属离子具有较强的吸附能力,其吸附金属离子的顺序为 $\text{Hg}^{2+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, 吸附容量分别为 3.35、3.00、2.15、0.80 mmol/g。Li 等^[19]采用氯化铁溶液改性的麦秆吸附溶液中的铬,并探讨了铬的去除机理,发现吸附剂对铬的去除作用主要是氧化还原反应。Low 等^[20]应用季铵化的稻壳处理含铬废水,并探讨了吸附动力学。王格慧等^[21]制备了氨基棉纤维,并将环氧基长链季铵盐接枝到棉纤维上,得到同时具有杀菌和吸附金属离子双功能基的棉纤维,其对铜离子的吸附容量可达 0.75 mmol/g。

3 农林废弃物处理印染废水

印染废水具有成分复杂、毒性强、色度深、有机物和无机盐浓度高、难以生化降解等特点,一直是废水处理的难点,所以印染废水的治理是化工环保行业关注的焦点。吸附法能够选择性地富集某些化合物,在印染废水处理上有着重要的应用。很多科学家对农林废弃物在印染废水中的吸附行为进行了研究,发现桉树皮、稻壳、竹子、麦秆、椰子壳、野草、木薯皮、花生壳、李子核、棕榈果等农林废弃物经过处理后对染料均具有很好的吸附效果。

Meyer 等^[22]将锯末、木炭、玉米棒、稻壳等用于印染废水脱色,发现这些物质具有良好的脱色能力,其中木炭和稻壳脱色性能最好。王格慧等^[23]采用甲醛和环氧氯丙烷交联后的马尾松树皮吸附阳离子

型染料碱性桃红,发现对染料的吸附容量达到 95 mg/g 和 94 mg/g。McKay 等^[24]发现蔗渣对废水中的碱性蓝 69、碱性红 22、酸性蓝 25 和酸性红 114 四种染料具有良好的吸附性能。另外,玉米棒也可用作纺织印刷废水的吸附剂,据报道^[25],玉米棒对碱性染料 *Astrazon Blue* 和 *Maxilon Red* 的吸附容量分别为 160 mg/g 和 94.5 mg/g,对酸性染料 *Telon Blue* 和 *E-rionyal Red* 的吸附容量分别为 47.7 mg/g 和 41.4 mg/g。吴冰艳等^[26]利用造纸黑液中的木质素为原料制备了季铵盐型絮凝剂,对酸性印染废水脱色率达 90%。张力平等^[27]以桃木木屑为原料,经环氧氯丙烷交联后制备了性能优良的吸附剂,可以用来吸附印染废水中的碱性品红和孔雀石绿。Nassar 等^[28]采用棕榈果核吸附废水中的染料,发现这种吸附剂对多种碱性染料都具有很好的吸附性能。

4 农林废弃物制备活性炭

胡文阁^[29]对利用稻壳制备活性炭进行了研究,提出用浓碱液脱硅,再经活化制备活性炭的方法。钱俊青^[30]认为,硅具有良好的吸附特性,稻壳中硅的存在可以增强机械强度,对吸附剂有利。他还提出了不脱硅制备稻壳活性炭吸附剂的方法,即将稻壳在稀酸水解的基础上用硝酸高温活化,制备的吸附剂具有较强的吸附能力与吸附特性。Namasivayam 等^[31]以椰壳纤维为原料制备的活性炭能有效地去除溶液中的 Cd^{2+} ,在初始 pH 5.0、活性炭粒径 250 ~ 500 μm 时对 Cd^{2+} 的吸附容量达 93.4 mg/g,显示出良好的吸附性能。Garg 等^[32]采用浓硫酸在 150℃ 下处理印度红木锯末 24 h,去除残余酸后制得活性炭吸附剂,与甲醛处理的锯末相比,这种吸附剂有更好的 Cr(VI) 去除能力。Daifullah 等^[33]将稻壳用 KOH 溶液除硅后在 923 K 下高温分解 1 h,制得活性炭吸附剂,这种吸附剂表面呈碱性,不仅对有机分子吸附能力较强,而且对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 6 种有害金属离子的去除能力也达到 100%。Simitzis 等^[34]将橄榄核在 1 000℃ 下热解得到活性炭 C1,将酚醛树脂和橄榄核(其质量比为 20:80)混合凝固,在 800、1 000℃ 下分别热解得到活性炭 C2 和 C3,将其用蒸汽活化后得到活性炭 C4,研究发现上述 4 种活性炭均对染料具有较强的吸附能力,其中 C3 和 C4 对染料的吸附能力强于商品化的活性炭、C2 及 C1。刘慧英等^[35]以桃、杏、葡萄籽的核壳为原料采用一步热解法制备活性炭,通过 H_2S 表面改性处理,得到了含硫吸附剂,该吸附剂具有很强的

Pb²⁺ 吸附能力。

5 结语

农林废弃物产量巨大,可再生,是一种重要的生物质资源,将农林废弃物用于处理工业废水,不仅能够降低废水污染,而且还能够充分利用可再生资源,做到“以废治废”,显著降低废水处理成本,为农林废弃物综合利用提供新途径。农林废弃物的合理开发利用必将带来巨大的社会效益和经济效益。

参考文献

- [1] Mohanty A K, Misra M, Hinrichsen G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview[J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276(3/4): 1 - 24.
- [2] 肖伟洪, 王丽华, 丁海新, 等. 天然多孔灯心草对柴油和机油的吸附实验研究[J]. *江西化工*, 2005(2): 68 - 70.
- [3] Saito M, Ishil N, Ogura S, *et al.* Development and water tank tests of Sugi bark sorbent (SBS)[J]. *Spill Sci Technol B*, 2003, 8(5/6): 475 - 482.
- [4] Sun X F, Sun R C, Sun J X. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials[J]. *Bioresource Technol*, 2004, 95: 343 - 350.
- [5] Sun R C, Sun X F, Sun J X, *et al.* Effect of tertiary amine catalysts on the acetylation of wheat straw for the production of oil sorption-active materials[J]. *C R Chim*, 2004, 7(2): 125 - 134.
- [6] Maurin E, Clement A, Gerardin P, *et al.* A feasibility study on the use of chemically modified sawdusts bearing fatty alkyl chains for removal of oleic acid and olive-oil from water[J]. *Holz Roh Werkst*, 1999, 57(4): 265 - 266.
- [7] 张力平, 孙长霞, 江明开. 落叶松单宁净化有毒金属离子的研究[J]. *林产工业*, 2004, 31(2): 32 - 34.
- [8] Randall J M. Variations on effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions[J]. *Forest Prod J*, 1977, 27(11): 51 - 56.
- [9] Vazquez G, Gonzalez-Alvarez J, Freire S, *et al.* Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solutions by sorption on treated Pinus pinaster bark: Kinetics and isotherms[J]. *Bioresource Technol*, 2002, 82: 247 - 251.
- [10] Aoyama M, Tsuda M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by larch bark[J]. *Wood Sci Technol*, 2001, 35: 425 - 435.
- [11] Fujii M, Shioya S I, Ito A. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from sea water[J]. *Holzforchung*, 1988, 42: 295 - 298.
- [12] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, *et al.* Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp[J]. *Carbohydr Polym*, 2002, 49: 23 - 31.
- [13] Gardea-Torresdey J, Hejazi M, Tiemann K, *et al.* Use of hop(humululus lupulus) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead(II) environmental health hazards[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 91(1/2/3): 95 - 112.
- [14] Laszlo J A, Dintzis F R. Crop residues as ion-exchange materials: Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability[J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52: 531 - 538.
- [15] 陈玉成, 胡必琴. 玉米芯处理含汞废水的研究[J]. *重庆环境科学*, 1997, 19(3): 39 - 43.
- [16] Lehrfeld J. Conversion of agricultural residues into cation exchange materials[J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 2099 - 2105.
- [17] Morita M, Higuchi M, Sakata I. Binding of heavy metal ions by chemically modified woods[J]. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34: 1013 - 1023.
- [18] Hassan M L, El-Wakil N A. Heavy metal ion removal by amidoximated bagasse[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87: 666 - 670.
- [19] Li C, Chen H, Li Z. Adsorption removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw process[J]. *Biochemistry*, 2004, 39: 541 - 545.
- [20] Low K S, Lee C K. Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls[J]. *Bioresource Technol*, 1999, 68: 205 - 208.
- [21] 王格慧, 宋湛谦. 含杀菌、吸附双功能基棉纤维的制备与性能[J]. *应用化学*, 2001, 18(10): 831 - 833.
- [22] Meyer V, Carlsson F H H, Oellermann R A. Decolourization of textile effluent using a low-cost natural adsorbent material[J]. *Water Sci Technol*, 1992, 26: 1205 - 1211.
- [23] 王格慧, 宋湛谦, 王连生. 树皮的化学改性及其吸附特性研究[J]. *林产化学与工业*, 2002(2): 12 - 16.
- [24] McKay G, El Geundi M S, Mansour I S. Adsorption of dyes onto bagasse pith using a solid diffusion model[J]. *J Appl Polym Sci*, 1988, 36(1): 43 - 54.
- [25] 肖羽堂, 王继徽. 纺织印刷废水的吸附脱色技术研究进展[J]. *重庆环境科学*, 1996(5): 24 - 28.
- [26] 吴冰艳. 新型脱色絮凝剂木素季铵盐的研制及其絮凝性能与机理的研究[J]. *水处理技术*, 1997(1): 38 - 44.
- [27] 张力平, 刘建. 改性木屑对碱性染料吸附性能的初步研究[J]. *木材工业*, 2004(2): 21 - 23.
- [28] Nassar M M, Magdy Y H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles[J]. *Chem Eng J*, 1997, 66(3): 223 - 226.
- [29] 胡文阁. 稻壳制备活性炭研究[J]. *沈阳化工*, 1990(1): 27 - 31.
- [30] 钱俊青. 稻壳制备吸附剂及其性能研究[J]. *中国粮油学报*, 2000, 15(6): 43 - 47.
- [31] Namasivayam C, Kadirvelu K. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods[J]. *Bioresource Technol*, 1997, 62: 123 - 127.
- [32] Garg V K, Gupta R, Kumar R, *et al.* Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust[J]. *Bioresource Technol*, 2004, 92: 79 - 81.
- [33] Daifullah A A M, Girgis B S, Gad H M H. Utilization of agriresidues (rice husk) in small waste water treatment plants[J]. *Mater Lett*, 2003, 57: 1723 - 1731.
- [34] Simitzis J, Sfyarakis J, Faliagas A. Characterization of pore structure by porosimetry and sorption on adsorbents produced from novolac-biomass[J]. *Mater Chem Phys*, 1995, 41(4): 245 - 250.
- [35] 刘慧英, 冯霞. 以果物核壳为原料制备活性炭及其改性研究[J]. *宁夏大学学报: 自然科学版*, 1996, 17(2): 32 - 35. ■