



学校代码: 10184

分类号: X522

农业 硕士学位论文 论文

离子交换膜与改性纤维素海绵组合系统对  
水体中磷酸根的去除

THE REMOVAL OF PHOSPHATE IN WATER BY ION  
EXCHANGE MEMBRANE AND MODIFIED CELLULOSE  
SPONGE SYSTEM

鲁丹丹

资源利用与植物保护

延 边 大 学

2  
0  
2  
2

农业硕士学位论文

离子交换膜与改性纤维素海绵组合系统对水体中磷酸根的去除

鲁丹丹

分类号 X522 密级  
UDC 631.4 学号 2020050800

## 延边大学硕士学位论文






# 离子交换膜与改性纤维素海绵组合系统

## 对水体中磷酸根的去除

### THE REMOVAL OF PHOSPHATE IN WATER BY ION EXCHANGE MEMBRANE AND MODIFIED CELLULOSE SPONGE SYSTEM

研究生姓名	鲁丹丹
培养单位	延边大学 农学院
指导教师姓名、职称	李光春 讲师
校外导师姓名、职称	陈国双 高级工程师
学科专业	资源利用与植物保护
研究方向	农村环境保护与生物质综合利用
论文提交日期	2022年12月7日

## 本论文已达到农业硕士学位论文要求

答辩委员会主席	梁远江	
答辩委员会委员	薛艳杰	
答辩委员会委员	金明娟	
答辩委员会委员	权跃	
答辩委员会委员	董微巍	

延边大学  
2022年12月7日

## 学位论文独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文系本人在导师指导下独立完成的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标记和致谢的部分外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本人如违反上述声明，愿意承担由此引发的一切责任和后果。

研究生签名：鲁册 日期：2022年12月7日

## 学位论文使用授权声明

本人在导师指导下所完成的学位论文，学校有权保存其电子和纸制文档，可以借阅或上网公布本学位论文的全部或部分内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的全部或部分内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

本学位论文属于：

1. 保密 ，在 年解密后适用于本声明；2. 不保密 。

研究生签名：鲁册 导师签名：李光集 日期：2022年12月7日

## 摘要

由于磷的过量排放,对我国水环境造成了严重的污染,与其他除磷方法相比,生物法除磷的运行成本较低,并且可以同时进行脱氮除磷,且在最佳条件下对磷的去除率较高,但生物法除磷的效果不稳定,出水时可能无法达到磷的排放标准。为了解决这一问题,本研究利用阴阳离子交换膜的组合反应器,通过离子浓度强度差,构建出无动力的强化除磷反应器,达到低浓度含磷废水除磷的目的;并且以纤维素海绵为原料,通过环氧氯丙烷和乙二胺对其进行改性,制备成吸附除磷材料,用以加快反应器的除磷效果,同时达到回收磷的目的;探究不同因素对强化除磷反应器与改性纤维素海绵除磷效果的影响。

结果表明:强化除磷反应器中加入 1% NaCl 时,对于 5.00 mg/L 的磷酸根溶液,4 d 去除率可以达到 85%,5 d 时可以达到 92%,磷酸根的含量  $< 0.5$  mg/L,达到磷排放的一级标准;MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 溶液的除磷效果要优于 NaCl,同种类的盐溶液,1%的盐溶液除磷效果优于 3%和 5%的盐溶液。同时,反应器温度在 30°C 时除磷效果为最佳;并且,磷酸根浓度越低,反应器除磷所需时间越短。对于模拟的生活废水,反应器除磷所需时间要稍长,但去除率仍可达到 93%。

纤维素海绵的改性试验,首先进行了不同改性条件下,纤维素海绵的除磷实验,确定了各因素下的最优条件,对比单一最优条件和全部最优条件下,改性海绵对磷酸根的去除率,发现全部最优条件下改性的纤维素海绵(10 mL 环氧氯丙烷,40°C,60 min;2 mL 乙二胺,70°C,90 min),去除率更高,除磷效果更好。

未改性的纤维素海绵对磷去除率在 3%~6%,改性后的纤维素海绵对磷酸根的去除率可以达到 91%,在 30 min 的时候,吸附速率最快,之后吸附速率迅速降低;温度则对于磷酸根的去除率影响较小;pH 在 5~7 的范围内,改性海绵对磷酸根的去除率最高为 76%;在溶液中充入 CO<sub>2</sub> 可以提高磷酸根的去除率,流速 0.1 m/s,充入 8 min,磷酸根去除率为 78%。

将改性纤维素海绵与反应器相结合,对于 5.00 mg/L 的磷酸根溶液,3 d 的去除率就可以达到 90%,达到一级排放标准;对于直接处理生活废水,7 d 后磷酸根残余量为 0.45 mg/L,去除率达到 92%。改性纤维素海绵加快了反应器的除磷效率。1 g 改性海绵在 2 h 内,最大吸附量达到 20.98 mg/L。

综上所述,离子交换膜与改性纤维素海绵组合系统,对于水体中磷酸根去除效果优异,对于解决生物处理废水中,末端低浓度磷去除难的问题,具有实践意义。

**关键词:** 离子交换膜;纤维素海绵;乙二胺;磷酸根;改性

## Abstract

The excessive discharge of phosphorus has caused serious pollution to the water environment in China. Compared with other phosphorus removal methods, the operation cost of biological phosphorus removal is lower, and nitrogen and phosphorus can be removed simultaneously. Under the optimum conditions, the removal rate of phosphorus is higher. However, the effect of biological phosphorus removal is not stable, and may not meet the phosphorus discharge standard. In order to solve this problem, this study used the combined reactor of anion and cation exchange membrane to construct an unpowered enhanced phosphorus removal reactor through the difference of ion concentration intensity, so as to achieve the purpose of phosphorus removal from low concentration phosphorus-containing wastewater. Cellulose sponge, modified by epichlorohydrin and ethylenediamine, was prepared into adsorption phosphorus removal materials to accelerate the phosphorus removal effect of the reactor. At the same time, we achieved the purpose of recovery of phosphorus. The study investigated the effects of different factors on enhanced phosphorus removal reactor and modified cellulose sponge.

The results showed that when 1% NaCl was added into the enhanced phosphorus removal reactor, the removal rate of 5.00 mg/L phosphate solution can reach 85% in 4 days, while it can reach 92% in 5 days. Moreover, the content of phosphate was lower than 0.5 mg/L, which can meet the first standard of phosphorus emission. And the phosphorus removal effects of MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions were better than that of NaCl. For the same kind of salt solution, the phosphorus removal effect of 1% salt solution was better than that of 3% and 5% salt solution. When the temperature of the reactor was 30°C, the phosphorus removal effect was the best. Moreover, the lower the phosphate concentration was, the shorter the time required for phosphorus removal. For simulated domestic wastewater, the time required for phosphorus removal in the reactor was slightly longer, but the removal rate can still reach 93%.

For the modification test of cellulose sponge, the phosphorus removal experiments of cellulose sponge under different modification conditions were first carried out. The optimal conditions under each factor were determined. The removal rate of phosphate under single optimal conditions and all optimal conditions was

compared. The results showed that under all optimal conditions, the modified cellulose sponge (10 mL epichlorohydrin, 40°C, 60 min; 2 mL ethylenediamine, 70°C, 90 min), the removal rate was higher and the phosphorus removal effect was better.

The phosphorus removal rate of unmodified cellulose sponge was 3% ~ 6%, while its removal rate of phosphate of modified cellulose sponge can reach 91%. The adsorption rate was the fastest at 30 min, and then the adsorption rate decreases rapidly. Temperature had little the effect on the removal rate of phosphate. When the pH was in the range of 5 ~ 7, the removal rate of phosphate of modified sponge was up to 76%. Filling CO<sub>2</sub> into the solution can also improve the removal rate of phosphate, with a flow rate of 0.1 m/s for 8 min, the removal rate of phosphate was 78%.

The modified cellulose sponge was combined with the reactor. For 5.00 mg/L phosphate solution, the removal rate was 90% in three days, which reached the national level emission standards. For treating domestic wastewater directly, the residual phosphate was 0.45 mg/L after seven days, and its removal rate reached 92%. Modified cellulose sponge has accelerated the phosphorus removal efficiency of the reactor. The maximum adsorption capacity of 1 g modified sponge reached 20.98 mg/L within 2 h.

In summary, the combined system of ion exchange membrane and modified cellulose sponge had an excellent phosphate removal effect on water. It is of practical significance to solve the problem of difficult removal of low concentration phosphorus at the end of biological treatment wastewater.

**Keywords:** ion exchange membrane; cellulose sponge; ethylenediamine; phosphate; modification



# 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
1 前言.....	1
1.1 水体中磷污染的概况.....	1
1.1.1 磷污染的原因及危害.....	1
1.1.2 磷污染的处理技术.....	2
1.2 离子交换膜.....	3
1.2.1 离子交换膜的主要分类及特点.....	3
1.2.2 离子交换膜在水处理中的研究现状.....	4
1.3 纤维素海绵.....	5
1.3.1 纤维素海绵的概述.....	5
1.3.2 纤维素海绵的特点及应用现状.....	5
1.4 改性纤维素.....	5
1.4.1 改性纤维素的概述.....	5
1.4.2 改性纤维素在水处理中的研究现状.....	6
1.5 研究目的和意义.....	8
1.6 创新点.....	9
1.7 技术路线.....	10
2 材料与方法.....	11
2.1 实验材料.....	11
2.1.1 材料来源.....	11
2.1.2 实验试剂.....	11
2.1.3 实验仪器.....	11
2.2 实验方法.....	11
2.2.1 人工含磷废水的配制.....	11
2.2.2 磷酸根浓度的测定方法.....	11
2.2.3 离子交换膜强化除磷反应器.....	12
2.3 不同因素对反应器除磷效果的影响.....	14
2.3.1 不同温度对反应器除磷效果的影响.....	14
2.3.2 不同时间对反应器除磷效果的影响.....	14
2.3.3 不同盐浓度对反应器除磷效果的影响.....	14
2.3.4 不同类型的盐溶液对反应器除磷效果的影响.....	15

2.3.5	不同浓度的磷酸根溶液在反应器中的除磷效果.....	15
2.3.6	反应器处理生活废水.....	15
2.4	改性纤维素海绵的制备.....	16
2.4.1	不同改性条件对纤维素海绵除磷效果的影响.....	17
2.4.2	对比不同条件改性的纤维素海绵的除磷效果.....	18
2.5	不同因素对改性海绵除磷效果的影响.....	18
2.5.1	改性纤维素海绵吸附时间对除磷效果的影响.....	18
2.5.2	改性纤维素海绵投加量对除磷效果的影响.....	19
2.5.3	CO <sub>2</sub> 充入量对纤维素海绵除磷效果的影响.....	19
2.5.4	改性纤维素海绵对不同浓度的磷酸根溶液的去磷效果.....	19
2.5.5	不同温度对纤维素海绵除磷效果的影响.....	20
2.5.6	改性纤维素海绵对不同 pH 的磷酸根溶液的去磷效果.....	20
2.6	改性纤维素海绵与阴阳离子膜反应器组合除磷.....	20
2.6.1	改性纤维素海绵与反应器组合去除磷酸根.....	20
2.6.2	改性纤维素海绵与反应器组合处理生活废水.....	21
<b>3</b>	<b>结果与分析.....</b>	<b>22</b>
3.1	不同因素对反应器除磷效果的影响.....	22
3.1.1	不同温度对反应器除磷效果的影响.....	22
3.1.2	不同时间对反应器除磷效果的影响.....	23
3.1.3	不同盐浓度对反应器除磷效果的影响.....	25
3.1.4	不同类型的盐溶液对反应器除磷效果的影响.....	26
3.1.5	不同浓度的磷酸根溶液在反应器中的除磷效果.....	27
3.1.6	反应器处理生活废水.....	28
3.2	改性纤维素海绵的制备.....	30
3.2.1	环氧氯丙烷的投加量对除磷效果的影响.....	30
3.2.2	乙二胺的投加量对除磷效果的影响.....	31
3.2.3	不同改性温度处理下纤维素海绵对除磷效果的影响.....	32
3.2.4	不同改性时间处理下纤维素海绵对除磷效果的影响.....	34
3.2.5	对比不同条件改性的纤维素海绵的除磷效果.....	36
3.3	改性纤维素海绵去除磷酸根.....	37
3.3.1	改性纤维素海绵对磷酸根的去磷效果.....	37
3.3.2	改性纤维素海绵投加量对除磷效果的影响.....	39
3.3.3	CO <sub>2</sub> 充入量对改性纤维素海绵除磷效果的影响.....	40
3.3.4	改性纤维素海绵对不同浓度的磷酸根溶液的去磷效果.....	41

3.3.5 不同温度对纤维素海绵除磷效果的影响.....	43
3.3.6 改性纤维素海绵对不同 pH 的磷酸根溶液的去除效果.....	44
3.4 改性纤维素海绵与阴阳离子膜反应器组合除磷.....	45
3.4.1 改性纤维素海绵与反应器组合去除磷酸根.....	45
3.4.2 改性纤维素海绵与反应器组合处理生活废水.....	47
4 讨论.....	49
4.1 阴阳离子交换膜强化除磷反应器.....	49
4.2 改性纤维素海绵的制备.....	50
4.3 不同因素对改性海绵吸附的影响.....	51
4.4 改性纤维素海绵与反应器相结合.....	53
5 结论.....	54
参考文献.....	54
致谢.....	63

# 1 前言

## 1.1 水体中磷污染的概况

### 1.1.1 磷污染的原因及危害

中国作为一个水资源匮乏的国家，人均水资源量仅占世界平均水平的 1/4。近年来，我国地表水的污染越来越严重，由于水体中氮、磷等营养元素过多，造成许多湖泊和水库呈现水体富营养化。引起部分水生生物过度繁殖，从而导致水质恶化。其中磷是淡水系统富营养化的主要因素<sup>[1-2]</sup>。磷作为一种不可或缺的常量营养素广泛存在于水体环境中，但是全球每年高达 13 万 t 磷经由废水排放又会造成水体富营养化，加速了生态系统的退化。

在国家污水综合排放中，总磷排放标准分为三级，一级标准中又分为 A 级和 B 级，A 级标准为 1.0 mg/L，B 级标准：1.5 mg/L，二级标准为 3.0 mg/L，三级标准为 5.0 mg/L；磷酸盐排放标准分为两级，无三级排放标准，一级标准为 0.5 mg/L，二级标准为 1.0 mg/L<sup>[3]</sup>。我国废水厂的处理能力和水平不一，致使部分地区存在磷超标排放等问题，即使将废水总磷控制在 0.5 mg/L 以下，达到废水排放一级 A 标准，仍存在水体污染的潜在风险<sup>[4]</sup>。同时，磷还是动植物生长繁殖的必要元素之一，缺少磷元素会导致农作物产量降低，人类会面临粮食危机，人体缺乏磷会患软骨病、佝偻病。磷也是一种不可再生资源，随着磷矿的不断开发，磷资源会越来越来少，未来甚至会面临衰竭<sup>[5]</sup>。任由含磷废水排入湖泊，不仅会对水体造成了污染，更是一种对资源的浪费。因此，分析磷污染来源，同时提出相应的防治措施具有重要意义。

磷污染的来源主要有以下几个方面：

(1) 工业废水：在工业废水中，磷主要来源于化工企业、食品工业以及金属表面的磷化处理<sup>[6]</sup>。比如含磷农药和肥料的生产过程中会产生高浓度的含磷废水；在肉类加工厂的牲畜屠宰过程中产生的排泄物，清洁用的清洗剂都含大量的磷；洗衣机、汽车、冰箱等金属外壳进行磷化处理，磷化处理会用到大量的含磷药剂，处理过程中需要大量水洗，因此会产生大量含磷废水及磷渣<sup>[7]</sup>。

(2) 生活废水：生活废水中的磷主要来源于含磷洗涤剂和人体的排泄物。调查报告中显示每人每年平均排磷 0.5 kg，但是由于目前城市粪便只是经过简单处理后填埋粪渣或者直接排放，导致大量磷污染物重新流入大自然，造成污染环境<sup>[8]</sup>。还有一些污水处理厂由于设施配套不完善，部分生活污水会直接排入水库，造成水体污染。

(3) 农业来源：农业面源污染主要来源于种植业和畜牧养殖业。由于我国畜禽养殖业的快速发展，使畜禽的粪尿产生量在逐年增加。但在环保布局和规划方面还未完善，养殖户缺乏环保方面意识，部分养殖场没有防治污染的设备，将未经处理的畜粪直接排入环境，会造成水体富营养化。同时，农民为了提高农作物的产量，经常对农作物施用过量的农药和化肥<sup>[9]</sup>。不被植物吸收的磷同样会随径流进入江河，造成水体富营养化。

### 1.1.2 磷污染的处理技术

与氮相比，磷的还原态和氧化态不能以气体的形式排出，所以研发出较好的磷污染处理技术是当前水体修复中急待解决的重要难题。目前采用的磷处理技术主要包括吸附法、化学沉淀法、生物法等。

#### (1) 吸附法

吸附法除磷是利用具有较大比表面积和多孔性的固体吸附材料，通过物理吸附、化学吸附和表面沉积等方法将废水中的磷提取出来的过程<sup>[10]</sup>。该方法工艺简单、所需能耗少并且吸附量大，是近些年来的研究热点<sup>[11]</sup>。

#### (2) 化学沉淀法

化学沉淀法是通过在受污染水体中加入化学试剂，同磷发生反应生成难溶盐沉淀，而后再通过凝聚和絮凝作用以及固液分离等手段达到将磷从废水中去除的目的<sup>[12]</sup>。化学沉淀法除磷，主要具有技术成熟，运行可靠，对磷的去除率高，能够有效处理高浓度的含磷废水等优点。

#### (3) 生物法

生物除磷技术于 20 世纪 80 年代在欧洲得到了广泛的使用。它是一种利用微生物的生理活动，将磷从污水中转移到污泥细胞中，从而排出处理系统的除磷技术；其除磷原理是基于聚磷菌在厌氧含磷废水处理技术研究进展<sup>[13]</sup>。兼氧条件下释放磷及在好氧条件下过剩摄取磷的原理，通过好氧-厌氧的交替运行来实现除磷的方法<sup>[14]</sup>。应用较为广泛的除磷法有土壤处理法、活性污泥法和生物稳定塘。

近年来，增强生物除磷工艺(EBPR)由于其持续有效的特性成为生物除磷的一个关注热点。一般认为 EBPR 需要良好的厌氧水力停留时间来获得稳定的磷去除率。M.Vargas 等为了测试 EBPR 能否在持续有氧环境中以丙酸盐作为碳源，进行了持续有氧条件下的 EBPR-SBR 实验。研究结果表明，系统处于有氧环境 46 d 后，聚磷菌所占比例由 70% 只下降到了 50%，再将系统恢复到标准的厌氧-好氧条件下，聚磷菌所占比例又上升到了 72%。在研究的整个过程中，聚磷菌始终处于主导地位，能保持稳定的磷去除率。从而得出，使用丙酸盐作为碳源可以在一定的有氧条件下保持聚磷菌的存活状态。M.Pijuan 等的研究表明在持续好氧作用下，污泥中聚磷菌(PAO)会增加。如 Yuan 等<sup>[15]</sup>利用可持续和低成本强化生物

除磷技术从废水中去除磷。这种技术可以有效地从污水中捕获磷，并将磷聚集到生物质中。Solovchenko 等<sup>[16]</sup>研究发现微藻在磷的循环利用方面有很大的潜力，通过将藻类进行废水处理与生物肥料和生物燃料生产结合起来，起到积极的协同效应，达到资源回收利用的目的。周恩红等<sup>[17]</sup>对厌氧/好氧交替运行中 COD 浓度对系统除磷效果的影响进行了分析，文中指出，当 COD 浓度在 500 mg/L 以内时，磷的去除效果明显的增加；而当 COD 浓度达到 700 mg/L 时，对磷的去除率同 500 mg/L 差不多。王亚宜等<sup>[18]</sup>在反硝化除磷试验中指出，初始 COD 浓度在 100 mg/L ~ 200 mg/L 时，在缺氧段后期水中磷的浓度接近于 0 mg/L，摄磷速率随着 COD 浓度的增加而升高。但当 COD 浓度达到 300 mg/L 时，出水磷的含量明显增高。多余的碳源进入缺氧段为反硝化菌提供碳源，从而影响了反硝化聚磷菌的吸磷效果。

尽管生物法除磷的运行费用较低，可同时进行脱氮除磷，且在最佳工艺参数条件下，对磷的去除率较高<sup>[19]</sup>，但生物法除磷的波动性较大，去除效果不稳定；建筑面积大，废水的水力停留时间相对较长，对有氧和厌氧环境要求严格，并且容易受温度和 pH 的影响；对有机物浓度的依赖性较强，当废水中有机物含量较低或磷含量较高(> 10 mg/L)时，出水很难满足磷的排放标准<sup>[20]</sup>。因此，往往需要进行二次除磷。

## 1.2 离子交换膜的概述

### 1.2.1 离子交换膜的主要分类及特点

离子交换膜是一种含有离子基团的、对溶液中的离子具有选择透过能力的高分子膜<sup>[21]</sup>。因为一般情况下在应用的时候，主要利用的是它的离子选择透过性，所以也称其为离子选择透过性膜。在 1950 年 Juda 首先合成出了离子交换膜，1956 年，离子交换膜首次成功地用在了电渗析脱盐工艺上，离子交换膜是膜状的离子交换树脂，其包含三个基本组成部分：固定基团、高分子骨架、基团上的可移动离子<sup>[22]</sup>。

根据带电荷种类的不同，离子交换膜主要分为阴离子交换膜和阳离子交换膜，分别简称为阴膜和阳膜。阳膜膜体中含有酸性活性基团，带负电，所以它可以选择让阳离子通过，并而阻挡阴离子。阴膜膜体中含有碱性活性基团，带正电，因此它可以选择让阴离子透过，并且阻挡阳离子<sup>[23]</sup>。

不同种类的交换基团对膜的选择性和电阻有很大的影响。如果膜体中同时含有带负电的酸性基团，又含有带正电的碱性基团，则称其为两性离子交换膜；如果阴、阳离子基团交替排列则形成镶嵌膜；如果阴、阳离子交换层直接复合起来，则形成双极膜。特别是当一交换层相比另一交换层特别薄时，则对二价或高价离

子具有优先渗透作用或者阻挡作用，称其为 1 - 2 价离子选择性膜<sup>[24-26]</sup>。

离子交换膜同样可以按照其骨架与固定基团的结合方式进行划分。凡是膜状高分子母体以物理方式和固定基团结合的称其为异相膜，目前电渗析器所使用的离子交换膜大多数为异相膜<sup>[27]</sup>。膜状高分子母体和固定基团以化学键相结合的称为均相膜，均相膜具有优良的物理性能和电化学性能<sup>[28]</sup>。如果膜中一部分高分子母体和固定基团以物理方式结合而另外一部分高分子母体与固定基团以化学键相结合的则称之为半均相膜<sup>[29]</sup>，其外观，性能和结构介于均相膜和异相均膜之间<sup>[30]</sup>。

无论是均相膜还是非均相膜，都会因为在空气中失水干燥而变脆或破裂，所以必须在水中保存。均相膜具有较为优良的电化学性能，但力学性能较差，所以常需其他纤维来增强。非均相膜相比均相膜其电化学性能差，但力学性能较优，因为亲水性的离子交换树脂和疏水性的高分子成膜材料之间粘结力弱，所以常存在缝隙从而影响离子选择透过性<sup>[31]</sup>。

## 1.2.2 离子交换膜在水处理中的研究现状

根据其在水处理中分离对象与目的不同，离子交换膜主要用于电渗析、扩散渗析和 Donnan（唐南）渗析。

电渗析过程需要有直流电场。其根据交换膜透过离子的选择性能，使溶液中的带电离子发生定向的迁移，而达到分离、浓缩溶液等目的<sup>[32]</sup>。

扩散渗析过程不需要有直流电场。其根据离子交换膜的两侧溶液之间存在的浓度差推动力，使溶液中的溶质发生扩散而选择性分离。扩散渗析过程常用于酸和碱的回收<sup>[33]</sup>。

Donna 渗析过程是溶液中的反离子利用膜的选择透过性能，在不需要直流电场的条件下，在离子交换膜的两侧相互扩散，从而实现反离子的分离。在水处理的应用中，Donna 渗析过程主要应用于两个方面，一是对水溶性的污染物离子进行分离去除；二是可以用于检测分析水中的微量重金属浓度<sup>[34]</sup>。

Ersoz M<sup>[35]</sup>研究了无外加直流电场条件下，Donna 渗析过程中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  离子透过多磺酸阳膜的分离性能。采用阳离子交换膜将硫酸和金属盐溶液分开成两相，由于离子交换膜固定基团与金属盐离子之间的互相作用， $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  离子则通过阳离子交换膜进行相应迁移。溶液的 pH 值对上述金属盐离子的透过扩散性能有影响。

Donna 渗析过程还可以用来检测分析水中的微量重金属浓度，其通过累积水中微量重金属，达到分析仪器能够精准检测的要求。Kalis E<sup>[36]</sup>研究了 Donnan 渗析膜技术检测分析水中游离重金属的浓度。由于低于 ICP-MS（等离子质谱法）的检测限值，水中游离重金属的浓度往往无法检测。水中金属的毒性由游离重金

属的浓度决定，通过联用 Donna 渗析膜技术和等离子质谱法，可以有效的同时检测分析水中多种重金属的浓度。现场的检测分析结果得出，水中游离锌离子的浓度最大值为 237 nM，镉离子的浓度最小值为 0.06 nM<sup>[37-38]</sup>。

离子交换膜分离技术在水处理中应用越来越广泛。电渗析过程在直流电场下可实现分离、浓缩溶液以及浓缩制盐，扩散渗析和 Donnan 渗析过程在无直流电场下分别可实现酸碱的回收、离子的分离去除和微量重金属的检测分析<sup>[39]</sup>。

## 1.3 纤维素海绵

### 1.3.1 纤维素海绵的概述

木质纤维素海绵(Cellulose sponge)又俗称为木浆棉，是一种国际新型绿色环保的清洁材料，可以替代原有的 PVA 海绵、PU 海绵和其它一些含有污染的清洁材料。木质纤维海绵是由可再生的天然木材，经过化学处理、机械加工等工序得到的多孔清洁材料<sup>[40]</sup>。

木质纤维海绵的主要成分是纤维素，是可再生的天然资源，同时在自然界中分布最为广泛，年产量可以高达 1000 多亿吨。纤维素在自然条件下，最后可以分解为二氧化碳和水，对环境不会造成污染，非常友好。随着天然气、石油等不可再生资源的消耗，不可再生资源逐渐耗竭，各国对环境污染问题也逐渐重视，纤维素材料的开发和应用则已经开始成为国内外学者的研究热点，其中纤维素海绵的制备是纤维素研究领域的重要方向之一<sup>[41]</sup>。

### 1.3.2 纤维素海绵的特点及应用现状

纤维素海绵具有结实、富有弹性、韧性强、耐用性强、不易破裂等特点；因为纤维素海绵中不添加化纤，纯木浆纤维制作，吸水力强，同时干燥后会变硬，可以防止细菌滋长，入水后则可以快速恢复柔软。同时具备无毒、无味、无污染、可再生等优点。

纤维素海绵是新型环保清洁材料，随着人们生活水平的逐步提高、环保意识的逐渐增强，木质纤维素海绵已经得到越来越广泛的应用。例如，美容美体业，汽车业，食品餐饮业，机械设备业等<sup>[42-43]</sup>。

## 1.4 改性纤维素

### 1.4.1 改性纤维素的概述

纤维素是目前除去碳元素以外最多的天然元素，普遍存在于棉花之中，在诸多的植物中均有，含量大概在 50%左右。纤维素的组成主要是大分子多糖，例如葡萄糖等。纤维素具有极强的吸附性，特别是对重金属的吸附，主要是因其结构