

纳米技术及纳米材料在环境治理中的应用^{*}

覃爱苗¹, 廖雷²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 桂林工学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 概述了纳米技术及纳米材料在环境治理中的应用情况, 认为纳米技术及纳米材料的应用将会给环境科学带来突破性的进展, 为彻底改善环境和从源头上控制新的污染源的产生创造条件, 表明利用纳米技术及纳米材料解决环境污染问题将成为未来环境保护发展的必然趋势。

关键词: 纳米技术及纳米材料; 环境治理; 应用

中图分类号: X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) S1-0225-04

科学家预言, 纳米科技时代即将到来, 它的应用将远远超过计算机工业, 成为未来信息时代的核心。我国著名科学家钱学森说, 纳米科技将会带来一次新技术革命^[1]。纳米技术及纳米材料诞生20年来, 已取得巨大的成就并影响和渗透到各个领域^[2]。环境科学也不例外, 纳米技术及纳米材料在资源持续利用、汽车尾气的净化、污水的处理以及噪声的控制等方面的应用正取得突破性的进展^[3]。本文就纳米技术及纳米材料在环境治理中的应用进展情况进行了阐述。

1 纳米材料在水污染治理中的应用

由于传统的水处理方法效率低, 成本高, 存在二次污染等问题, 污水治理一直得不到有效的解决。纳米技术的发展和应用有望彻底解决这一难题。

1.1 有机废水的处理

随着我国工业的飞速发展, 一些工厂排放的高浓度有机物废水已成为一个突出的问题。目前国内常用的高浓度有机废水处理方法难以达到有效的治理, 应用纳米光催化技术将能有效解决这一问题, 该技术以其特有的广泛适应性、较强的降解效率, 日益引起各国环境科学与材料科学工作者的关注。二氧化钛(TiO_2)具有高活性、稳定、安全、无毒、价廉等优点, 成为当前最有前途的光催化剂。与传统方法相比, 纳米 TiO_2 光催化降解高浓度有机废水的处理技术具有明显的优势—无二次污染, 除净度高。纳米材料具有巨大的表面积, 可将有机物最大限度地吸附在其表面, 同时, 该材料具有更

强的紫外光吸收能力, 因而具有更强的光催化降解能力。不过, 由于 TiO_2 的电子能级较高, 需要高频光才能激发, 在废水处理时, 需要大功率的高压汞灯, 设备昂贵、耗能, 对人体有害。因此, 采用这种表面活性很强的纳米 TiO_2 作为光催化剂, 可望利用更经济的太阳辐射源来代替紫外汞灯电源。另外, 采用低能级并具有光催化特性的物质来代替 TiO_2 也可解决这一问题, 目前已知的物质有 Cu_2O 和 CuFeO_2 。用 Cu_2O 作光催化剂, 可在阳光下将水分解为 H_2 、 O_2 。将这一现象移植到污水处理中, 可制成可见光催化的污水处理剂^[4-7]。稀土钙钛矿型复合氧化物 ABO_3 作催化剂也可用于有机污染物的催化降解。天津大学王俊珍等制备的纳米级 $\text{SrFeO}_{3-\lambda}$ 悬浮体可使不同水溶性染料的溶液催化降解脱色^[8-9]。

我国有机磷农药污染问题是目前急需解决的难题, 利用纳米 TiO_2 进行催化降解也可以使这一环保难题得到根本解决。浙江农业大学等单位利用 TiO_2 的光催化活性降解久效磷农药废水并取得良好的效果。另外, 利用该技术处理毛纺染料废水、有机溴杀虫剂等, 具有省资、高效、节能, 最终能使有机物完全矿化、不存在二次污染等特点, 显示出良好的应用前景^[10]。

目前, 我国已成功地将纳米技术用于城市污水和工业废水的处理, 如湖南研制成功的“Z氏法”污水处理技术^[11], 其核心技术是通过将先进的纳米材料对常用的污水处理净水剂、絮凝剂和杀菌消毒剂加以物化改性, 从而形成多元复合新型高效水

^{*} 收稿日期: 2003-10-24

作者简介: 覃爱苗(1974年生), 女, 博士生; E-mail: qinaimiao_student@sina.com

处理剂。配合设计新颖且简便实用的成套污水处理净化剂和沉降器等设备, 它可广泛应用于城市污水处理和各类工业废水治理领域。纳米超高效水处理剂具有传统水处理剂无法比拟的污水净化效果, 同时药剂费用低、应用范围广、使用方便。该工艺彻底摆脱了生物氧化控制, 排水十分稳定。同时, 通过一系列的特定化学过程去除或稳定污泥中的有害物质, 并在此基础上向污泥中补充氮、磷、钾来平衡肥分, 利用生态肥技术实现污泥的无害化和资源化。

我国污水治理工艺诞生至今, 经历了物理法、生物氧化法, 如今已进入了物理化学法时代。因此, 污水处理由排放型和治理型治理工艺向资源型治理工艺转变, 是废水处理的必然趋势。我国的污水治理工艺, 长期以来停留在生物氧化法阶段, 巨大的投资和高昂的运转费用, 给企业发展带来了沉重的负担。采用纳米技术处理污水, 从新型材料的应用、专用设备的设计、治理工艺的创新到污泥的综合利用, 都给污水治理技术带来了深刻的变革, 将为我国开创出一个高效、低耗、低投入的污水治理局面。

我国是一个水资源受严重污染的国家, 传统的城市给水处理技术已远不能满足处理微污染水体的要求。据报道, 一种新型的纳米复合材料净水剂, 其吸附能力与絮凝能力是普通净水剂 AlCl_3 的 12 ~ 20 倍, 能将污水中的悬浮物完全吸附并沉淀下来, 然后再通过纳米磁性物质、纤维和活性炭等净化装置去除铁锈、泥沙及异味的污染物, 最后经过带有纳米孔径的膜和陶瓷的小球组成的处理装置, 将水中的细菌、病毒 100% 除去, 可得到高质量的纯净水。由天津大学北洋科技公司独家开发的我国第一条桶装纳滤生产线在天津建成并投入生产。该项目所采用的制备工艺首次将絮凝过滤技术应用于纳滤的预处理中并建立微絮凝过滤—吸附—紫外线消毒等的组合处理工艺, 达国际领先水平^[12]。

1.2 无机污染废水的处理

无机污染废水的处理是指将水中含有对人体有害的无机阴离子、重金属及贵金属等去除。汞是水中的主要重金属污染物, 对人体脑神经系统危害极大, 铬污染能引起局部肉瘤, 使肺癌发病率升高, 铅污染也有可能导致呼吸系统癌变。利用光催化技术可以将这些有害的无机污染物除去。

许多有毒无机阴离子的去除可以用光催化氧化成无害无毒的化合物。例如, 把亚硝酸盐氧化成硝酸盐, 亚硫酸盐和硫代硫酸盐转化为硫酸盐, 把氰化物转化为异氰化物或氮气或硝酸盐。

废水中的金属离子亦可通过光催化作用去除。如以 TiO_2 为催化剂, 在可见光照射 110 min, 可将微量的 $\text{Hg}(\text{II})$ 几乎完全还原, 污水中的 Cr^{6+} 同样可以利用光催化剂在光催化作用下使 Cr^{6+} 转化成 Cr^{3+} , 然后直接加碱生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 同传统的加酸方法使 Cr^{6+} 转化成 Cr^{3+} 相比, 减少了酸性物质对容器的腐蚀等中间过程, 降低了 Cr^{6+} 的处理成本^[13]。污水中的贵金属是对人体极其有害的物质, 新的纳米技术可以将污水中的贵金属金、钨、钼、铂等完全提炼出来, 变废为宝。Serpone 等报道了用纳米 TiO_2 光催化法从 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 中还原 Au, 同时氧化为 CO_2 和 NH_3 的过程, 并指出该法用于电镀工业废水的处理, 不仅能还原镀液中的贵金属, 还能消除镀液中氰化物对环境的污染^[14]。

纳米技术在水污染物的去除方面的应用似乎是最有希望的潜在领域, 因为许多有毒水污染物, 无论是有机还是无机的, 通过纳米粒子的光催化作用完全矿物化或氧化成无害的最终化合物。

2 纳米技术及纳米材料在大气污染治理的应用

空气中超标的 SO_2 、CO 和 NO_x 等都是影响人类健康的有害气体, 纳米技术及纳米材料的应用将为解决这些气体的污染问题提供了全新的途径。

2.1 空气净化中的应用

2.1.1 脱硫催化剂 工业生产中使用的燃料油及作为汽车燃料的汽油、柴油等, 在燃烧时会产生 SO_2 气体, 所以石油提炼工业中有一道脱硫工艺以降低其硫的含量。如纳米钛酸钴 (CoTiO_3) 及钛酸锌 (ZnTiO_3) 粉体就是一种非常好的石油脱硫催化剂^[15]。煤燃烧也会产生 SO_2 气体, 如果在燃烧的同时加入一种纳米级助燃催化剂, 不仅可以使煤充分燃烧, 提高能源利用率, 而且会使硫转化成固体的硫化物, 不产生二氧化硫气体, 从而杜绝有害气体的产生。目前, 国内燃油添加剂市场呈现出国外品牌与国内品牌、化学添加与物理添加等多方争锋的格局, 而纳米技术为添加剂市场开辟了新的市场机遇。北京大学博雅公司利用纳米技术研制开发出 NANO 牌纳米燃油添加剂, 以纳米级的微爆使燃油二次雾化, 与空气混合均匀、充分, 使燃烧进行更彻底, 可广泛用于工业和商业用汽油、柴油和重油等, 可以全面解决辛烷值强化剂、清净剂和节油添加剂所单独解决的问题, 还可以整体改善发动机的性能, 是一种全新概念的具有综合性能的第四代环保型燃油添加剂^[16]。

2.1.2 汽车尾气净化 汽车尾气排放直接污染人们的生活空间及呼吸层, 对人体身体健康影响极大。开发替代燃料或研究用于控制汽车尾气对大气污染材料, 对净化环境具有重要的意义。用纳米复合材料制备与组装的汽车尾气传感器, 通过汽车尾气排放的监控, 可及时对超标排放进行报警, 并调整合适的空燃比, 减少富油燃烧。达到降低有害气体排放和燃油消耗的目的。如用 ZnO 、 SnO 、 WO_3 等纳米材料制成的气敏传感器^[17], 可用于对氧化氮 (NO_x)、硫化氢 (H_2S)、氨气 (NH_3) 氢气 (H_2) 等的监测。纳米稀土钛矿型复合氧化物 ABOs 对汽车尾气所排放的 NO 、 CO 和 HC 具有良好的催化转化作用, 把它作为活性组分负载于蜂窝状堇青石载体上, 制成的汽车尾气催化剂三元催化效果好、价格便宜, 可以替代昂贵的重金属催化剂^[19]。复合稀土化物的纳米粉体有极强的氧化还原性能, 它的应用可以彻底解决汽车尾气中一氧化碳和氮氧化物 (NO_x) 的污染问题。而更新一代的纳米催化剂, 将在汽车发动机汽缸里发挥催化作用, 使汽油在燃烧时就不产生 CO 和 NO_x , 无需进行尾气净化处理^[18]。另外, 研究发现^[19], 利用 TiO_2 光催化剂所产生的活性氧, 配合雨水作用可使空气中的 NO_x 与 SO_2 形成 HNO_3 和 H_2SO_4 而将 NO_x 和 SO_2 除去。实验表明, 在透水性多孔混凝土砌块表面 7~8 mm 深度内, 掺入 50% 以下 TiO_2 微粉而制成的光催化混凝土, 对浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^3$ 的 NO_x 具有很好的去除能力, 去除率达 80%。在隧道内的照明灯灯罩玻璃上涂以光催化 TiO_2 , 可有效地去除汽车废气中的 NO_x 、油及积炭, 净化被污染的隧道空气。

2.1.3 室内空气净化 调查表明, 新装修房间的空气中有机物浓度高于室外, 甚至高于工业区。研究表明, 光催化剂可以很好地降解甲醛、甲苯等污染物, 其中纳米 TiO_2 的降解效果最好。纳米 TiO_2 经光催化产生的空穴和形成于表面的活性氧化能与细菌细胞或细胞内组成成分进行生化反应, 使细菌头单元失活而导致细胞死亡, 并且使细菌死亡后产生的内毒素分解, 即利用纳米 TiO_2 的光催化性能不仅能杀死环境中的细菌, 而且能同时降解由细菌释放出的有毒复合物。在医院的病房、手术室及生活空间安放纳米 TiO_2 光催化剂可具有杀菌、除臭作用。近年来不断研究开发出含有超细等微粉的抗菌除臭纤维, 不仅用于医疗, 而且还可制成抑菌除臭的高级纺织品、衣服、围裙及鞋袜等^[20]。

2.2 噪声的控制及防止电磁辐射

经检测, 飞机、车辆、船舶等主机工作时的噪

声容易对人体造成干扰和危害。当机器设备等被纳米技术微型化以后, 其互相撞击、摩擦产生的交变机械作用力大为减少, 噪声污染便可得到有效控制。运用纳米技术开发的润滑剂, 既能产生极好的润滑作用, 大大降低机器设备运转时的噪声, 又能延长它的使用寿命。

近年来, 有关频电磁场对人体健康的影响问题已众所周知, 若在强烈辐射区工作并需要电磁屏蔽时, 可以在墙内加入纳米材料层或涂上纳米涂料, 能大大提高遮挡电磁波辐射性能。将 TiO_2 或表面包裹 SnO_2 或 SnO (含 PbO) 的 TiO_2 加入导电粉末, 不仅使导电粉末颜色变浅, 而且还可以降低成本。将纳米 TiO_2 粉体加入树脂中, 可用于电器的静电屏蔽, 防止电器信号受外部干扰。我们知道, 紫外线对人体的害处极大, 但有的纳米微粒可以吸收紫外线对人体有害的部分, 从而使纳米材料在防紫外线方面也有较大的应用前景。纳米 TiO_2 具有很强的散射和吸收紫外线的能力, 尤其是对人体有害的中长波紫外线的吸收能力很强, 效果比有机紫外吸收剂强得多, 并且可透过可见光, 因其无毒无味、无刺激性而广泛用于化妆品。将纳米 TiO_2 应用于涂料中可制成特殊的防紫外线产品, 如汽车、轮船面漆的防老剂, 防紫外线伞等。蒙脱土纳米纤维具有良好的力学性能、抗辐射性能、防霉性能、抗老化性能和突出的红外反射效果^[21]; 纳米 ZnO 整理剂具有抗紫外、耐水洗和柔软的功能^[22]。

3 固体废物处理

纳米技术及纳米材料应用于城市固体垃圾处理, 主要表现在两个方面: 一方面是可以将橡胶制品、塑料制品、废印刷电路板等制成超微粉末, 除去其中的异物, 成为再生原料回收; 另一方面, 利用纳米 TiO_2 催化技术可以使城市垃圾快速降解, 其速度是大颗粒 TiO_2 的 10 倍以上, 从而可以缓解大量城市垃圾给城市环境带来的压力^[23]。

4 结论与展望

纳米材料及纳米技术是当前材料科学的前沿学科, 随着基础研究的深入和实用化进程的发展, 特别是纳米技术与环境保护和环境治理进一步有机结合, 许多环保难题诸如大气污染、污水处理、城市垃圾等将会得到解决。纳米技术将拓展人类保护环境的能力, 为彻底改善环境和从源头上控制新的污染源的产生创造条件。利用纳米技术解决污染问题将成为未来环境保护发展的必然趋势, 甚至会改变

人们的传统环保观念。不过, 尽管纳米技术及纳米材料在环保领域的研究已取得了很大的进展, 并展现了广阔的应用前景, 但是在实际应用中还有很多问题有待进一步探索和解决。同时, 纳米技术及纳米材料在环保应用的领域也有待进一步拓展。

参考文献:

- [1] 张立德. 材料新星—纳米材料科学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997(4): 1—13.
- [2] 张治海. 纳米技术与环境保护[J]. 齐鲁石油化工, 2001, 29: 82.
- [3] 江易. 纳米科技与环境保护[J]. 中国环境管理, 2001(2): 46—48.
- [4] 张强. 纳米 TiO_2 固定化技术[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(3): 54—55.
- [5] 肖奇, 邱冠周, 胡岳华, 等. 纳米 TiO_2 制备及其应用新进展[J]. 材料导报, 2000, 14(8): 35.
- [6] 高铁, 钱朝勇. TiO_2 光催化氧化水中有机污染物进展[J]. 工业水处理, 2000, 20(4): 10—13.
- [7] 豆俊峰, 邹振扬, 郑泽根. 纳米 TiO_2 的光催化特性及其在环境科学中的应用[J]. 材料导报, 2000, 14(6): 35.
- [8] 王俊珍等. 钙钛型 $\text{SrFeO}_{3-\lambda}$ 催化降解水溶性染料[J]. 环境科学与技术, 2000(3): 1—2.
- [9] 光焕竹, 冯树文, 杨培霞, 等. 纳米材料在环境保护和环境治理方面的应用[J]. 化学工程师, 2002(4): 56—57.
- [10] 徐悦华, 古国榜, 林新花, 等. 光催化降解有机磷农药中甲胺磷的降解效率的测定[J]. 重庆环境科学, 2001,

23(4): 61—66.

- [11] 佐伯仪光. 工业材料, 1997, 45(10): 71.
- [12] 李田, 严熙世, 黄伟星. 固定膜催化氧化反应器深度净化自来水研究[J]. 中国给排水, 1996, 12(3): 7.
- [13] 付宏祥, 吕功煊, 李树林. Cr^{6+} 在 TiO_2 表面催化还原机理研究[J]. 化学物理通报, 2002, 18(4): 340—343.
- [14] 王光辉. 纳米 TiO_2 光催化技术及其在环境污染治理中的应用[J]. 环境科学与技术, 2001, 98(6): 18—20.
- [15] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47.
- [16] 沈迪新. 我国汽车尾气污染控制与对策[J]. 环境科学进展, 1997, 5(6): 23—33.
- [17] 徐甲强, 潘庆宜, 孙雨安, 等. 纳米氧化锌的乳液合成、结构、表征与气敏性能[J]. 无机化学学报, 1998, 14(3): 355.
- [18] 王旭生, 张良莹, 姚熹等. 溶胶凝胶法制备材料的气敏特性研究[J]. 功能材料, 1998, 29(3): 276.
- [19] 曹勇. 纳米材料在环境保护方面的应用[J]. 当代石油石化, 2001, 9(8): 30—33.
- [20] 杨健森. 纳米环保技术的发展现状与前景[J]. 科技通报, 2002, 18(4): 340—343.
- [21] 陈海珍, 陈建国. 蒙脱土纳米材料在纺织丝绸上的应用[J]. 丝绸, 2002(5): 36—38.
- [22] 余爱萍, 陈忠伟, 陈雪花, 等. 棉织物用纳米抗紫外整理剂的研制[J]. 北京纺织, 2001, 22(5): 41—44.
- [23] 罗明良, 蒲春生. 纳米技术及材料在环保中的应用与展望[J]. 化工新型材料, 2001, 29(7): 27—28.

The Application of Nanotechnology and Nanomaterial in Environmental Treatment

QIN Ai miao¹, LIAO Lei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The application of nanotechnology and nanomaterial in environmental controlling is presented in this paper. Recently, nanotechnology and nanomaterial have been applied in sewage disposal, air pollution control and the treatment of solid waste. It is supposed that nanotechnology and nanomaterial will break through the development of environment science, and create conditions to improve the environment and control the generation of new pollution source from the beginning. It is a trend to control pollution and protect environment with nanotechnology and nanomaterial.

Key words: nanotechnology and nanomaterial; environmental treatment application