

大学生创新训练项目申请书

项目编号 S201910536013

项目名称 可分离新型 MOFs 材料去除废水中砷/四环素复合污染物研究

项目负责人 潘鹤鸣 联系电话 18840821377

所在学院 长沙理工大学水利工程学院

学 号 201727040117 专业班级 水文 1701 班

指导教师 隆院男 蒋昌波

E - m a i l wfdphm@stu.csust.edu.cn

申请日期 2019 年 5 月 1 日

起止年月 2019 年 5 月 1 日 至 2021 年 5 月 1 日

长沙理工大学

填 写 说 明

1、本申请书所列各项内容均须实事求是，认真填写，表达明确严谨，简明扼要

2、申请人可以是个人，也可为创新团队，首页只填负责人。“项目编号”一栏不填。

3、本申请书为大 16 开本（A4），左侧装订成册。可网上下载、自行复印或加页，但格式、内容、大小均须与原件一致。

4、负责人所在学院认真审核，经初评和答辩，签署意见后，将申请书（一式两份）报送长沙理工大学项目管理办公室。

一、基本情况

项目名称	可分离新型 MOFs 材料去除废水中砷/四环素复合污染物研究						
所属学科	学科一级门:	工学		学科二级类:	水利类		
申请金额	20000 元		起止年月	2019 年 5 月至 2021 年 5 月			
负责人姓名	潘鹤鸣	性别	男	民族	汉	出生年月	1999 年 1 月
学号	201727040117	联系电话	手机:18840821377				
指导教师	隆院男/蒋昌波	联系电话	手机:13574860487/13875856755				
负责人曾经参与科研的情况	<p>项目组潘鹤鸣曾参与科学研究并作为共同作者（指导老师蒋昌波、隆院男）发表论文 1 篇（SCI/SSCI 收录）。</p> <p>Jiang C, Yin L, Wen X, Du C, Wu L, Long Y, Liu Y, Ma Y, Yin Q, Zhou Z, Pan H. Microplastics in Sediment and Surface Water of West Dongting Lake and South Dongting Lake: Abundance, Source and Composition[J]. <i>International Journal of Environmental Research and Public Health</i>, 2018, 15(10): 2164. DOI: 10.3390/ijerph15102164</p>						
指导教师承担科研课题情况	<ol style="list-style-type: none"> 1、国家自然科学基金项目，雨滴溅落对坡面薄层水流动力特性及泥沙起动的的影响研究，2019/01-2021/12。 2、国家自然科学基金面上项目，人工养滩演变机制及其模拟方法研究，2019/01-2023/12。 3、国家自然科学基金重点项目、51239001、基于数据挖掘的南海岛礁演变机制及多尺度模拟预测技术研究、2019/01-2023/12。 4、国家自然科学基金重大研究计划培育项目、91647118、径流变化下长江源复杂辫状河道形态动力过程的模拟方法研究、2017/01-2019/12。 5、国家自然科学基金重点项目、51239001、全球气候变化下的近岸水沙动力特性及其岸滩响应机制研究、2013/01-2017/12。 						

指导教师对本项目的支持情况	作为指导教师，已经多年从事相关方面的研究，有较深入的研究经历，本项目目前已经进行了资料调研和理论知识教学，已有积累，能够为该项目提供支持。				
项目组主要成员	姓名	学号	专业班级	所在学院	项目中的分工
	张友	201813040305	给排水科学与工程 1803 班	水利工程学院	实验操作 数据整理
	胡志慧	201813040309	给排水科学与工程 1803 班	水利工程学院	实验操作 数据整理
	王建武	201612030234	给排水科学与工程 1602 班	水利工程学院	数据整理 撰写论文
	张天祥	201727040126	水文与水资源工程 1701 班	水利工程学院	数据整理

二、 立项依据（可加页）

（一） 项目简介

目前对砷/四环素的复合污染的讨论比较缺乏。本项目着眼于金属有机框架材料（MOFs）这种拥有高孔隙率和比表面积，可控性强的新型材料来对污染物进行吸附。本项目中拟制备一种新型可分离 MOFs 材料，使用吸附的方法对废水中砷/四环素污染进行处理，优化去除条件，探究吸附机理，并对此材料的可重复性进行研究，为去除废水中砷/四环素复合污染提供科学依据。

（二） 研究目的

针对目前研究的不足，对废水中四环素抗生素及砷的复合污染问题，通过可分离新型 MOFs 材料处理污染物并探究其处理过程中的机理、影响因素，为去除废水中砷/四环素复合污染提供科学依据。

（三） 研究内容

- （1）拟制备出一种新型的可用于废水中污染物高效吸附并可分离的 MOFs 材料；
- （2）对制备出的新型 MOF 材料进行性能表征确定其各方面性能具体参数；
- （3）将新型 MOF 材料用于实际复合污染废水中，并对去除污染物的效果、机理以

及此种材料的可重复应用性进行研究。

（四） 国、内外研究现状和发展动态

金属有机框架材料（Metal-Organic Frameworks, MOFs）是以金属离子或金属离子簇为节点，以含氮/氧多齿基团的芳香酸碱为有机配体，通过配位键的方式进行空间三维自组装而形成的网络结构晶体，是一种新型的功能化晶体复合材料^[1]。它同时具有无机材料和有机材料的特点。通过选择不同的金属离子与有机配体，可以获得具有不同孔隙结构与化学组成的 MOFs 材料，还可以通过有机配体官能团的修饰改变 MOFs 材料的物理化学性质^[2]。这种优良可控性使得 MOFs 材料具备了其他多孔材料（如沸石、介孔硅、活性炭）所不具备的一些特点。MOFs 材料的特点有高孔隙率与比表面积、规则的空间网络结构、孔隙尺寸可调控性强；且 MOFs 材料种类多，能够以更加灵活多样的结构形式组成，目前广泛应用于工业、医学领域^[3]。用以抑制革兰氏菌和衣原体类微生物但被指合成的四环素目前是使用范围最广的抗生素之一，被广泛应用于医药、农业等领域。无论是医用抗生素还是养殖用的抗生素均有可能会在各种情况下进入自然界水体^[4]。它们会对水体、沉积物、土壤中的生物产生一系列生态效应，使生态结构发生变化。过量的四环素会导致人体产生中毒、过敏、内分泌失调乃至癌变等情况发生；另一方面，自然界大量四环素残留可能导致抗性微生物及抗性基因产生，长此以往除了会使人体产生越来越强的耐药性，甚至有可能使抗药性极强的“超级细菌”产生^[5,6]。俗称“砒霜”的砷是 A 级毒性元素、一类致癌物，一直是环境保护的优先控制元素^[7]。砷及其化合物目前被广泛用于工业、农业。中国砷污染情况不容乐观，多个地区均存在砷超标的现象^[8]。自然界灾害、工业废水排放、矿产资源开发、农药使用、防腐剂生产这些人类活动让砷可以进入环境，对动植物带来影响；而随着食物链砷可以逐级累积，最终直接或间接进入人体器官。人体内的砷可能引发糖尿病、癌症等一系列疾病^[9]。本项目试图将种类繁多、功能多样的 MOFs 材料引入对砷/抗生素复合污染的治理之中，以寻求一种新型的废水处理方式。

含有砷的废水是导致砷污染重要原因之一，涉砷工业的废水排放和含砷工业产品的大量使用均是砷污染的来源。就目前的研究成果来看，中国面临砷污染的威胁十分严重，湖南省作为有名的有色金属之乡，其母亲河湘江的入河量高达 81.85 吨

/年^[9]；洞庭湖砷污染防治形势也十分严峻，砷污染导致河流、地下水无法用以灌溉，洞庭湖周边作为中国重要的粮食基地粮食产量大幅下降^[10,11]；位于洞庭湖西岸的常德市石门县鹤山村从 1956 年国家建矿开始用土法人工烧制雄磺炼制砒霜，矿渣直接流入河里，以致土壤砷超标 19 倍，水含砷量标准上千倍；鹤山村全村 700 多人近半成为砷中毒患者，其中致癌死亡高达 157 人^[12]。除了湖南之外，中国乃至世界各地的水体中均有砷超标的情况发生，全球有超过两亿人的饮用水中含有超标的砷^[8]。四环素类抗生素在中国医药行业和养殖业中占据相当重要的地位，中国也是目前世界上抗生素使用量最高的国家^[13]。这类抗生素给中国人民身体健康和中国经济发展带来了不可磨灭的贡献，然而这些抗生素进入环境后同样会带来一系列负面效应。抗生素遍布中国各地，从多地的污水处理厂、养殖场到各大湖泊、河流的水体、沉积物中均有抗生素的踪迹^[14-16]；抗生素也从多种动物、植物乃至人体内被发现，影响人类身体健康和生态系统结构^[17,18]。

含砷废水的处理方法目前主要有生物法、化学法、物理法^[19]。生物法一般是使用能够富集砷的植物来进行除砷，这种方法既环保又经济，前景值得期待，但由于影响因素复杂、使用的富集植物适应性不足，目前尚无大规模的应用^[20]。在饮用水处理中常用的方法是化学法，其中混凝沉淀是目前应用十分广泛的一种方法^[21]。这种方法的关键在于选择合理的混凝剂类型，硅酸盐、铝盐、铁盐是常见的混凝剂类型^[22]。氧化混凝沉淀法在混凝沉淀法的基础上增添氧化步骤，让除砷效果得到明显改善，高锰酸钾、氯气等氧化剂目前应用较为广泛^[23]。除了生物法和化学法，包括萃取、滤膜和吸附的物理法是目前处理高浓度含砷废水的常用方法，其中吸附法比起研究程度不足的萃取法和效果有待提升的滤膜法更加常用^[24]。常见的吸附剂有高岭土、沸石、纳米材料等。比起不够成熟的生物处理法^[25]，吸附法同样被应用于四环素类抗生素的去除，膨润土、沸石、活性炭都是常见的吸附剂^[26]。

MOFs 材料是目前研究的热点之一，如何对 MOFs 基复合材料进行制备是着重研究的问题，这种将多个功能组分构建成的复合材料具备现金的功能^[2]。目前的制备方法主要有封装法、自牺牲模板法、溶剂热法等。封装法是目前应用较为广泛，发展较为成熟的方法，纳米材料颗粒是预合成的，然后将其加入到金属有机框架中，这种方法拥有很强的适应，在多个领域内均有使用。作为制备 MOFs 材料最初使用的方法，自牺牲模板法拥有简单高效的特点^[27]。溶剂热法是将原始混合物在高温高

压条件下在密闭环境下析出浸提的方法，拥有纯度高、成本低、分散性好的特点，但是高要求的制备条件带给其制备过程更多的不确定性^[28]。MOFs 材料比表面积高、具有较大的孔容，可以比较容易地进行功能化改性，是良好的新型吸附剂，MOFs 材料目前应用于废水处理的相关研究中，废水中的有机污染物和重金属均是常见的处理对象。MOF 材料的多孔性能使得其在废水中污染物的吸附研究较多。近几年，有较多的研究人员将 MOF 材料应用于废水中的有机污染物、无机有毒物质、重金属等的吸附去除^[30]。例如 Haque 等人将 MOF-235 用于废水中甲基橙和亚甲基蓝的去除，发现对两者的吸附容量能达到 477 mg/g 和 252mg/g^[31]；张宝林将 MOF 材料用于废水中 Pb 以及 Cd 的吸附去除，两者均有着较高的去除量^[32]；Mon 等人将制备出的以生物氨基酸分子作为配体的生物型 MOF 用于水中 Hg²⁺和 CH₃Hg⁺的去除，发现其去除量相当高^[33]。总的来说，将 MOF 用于废水中的吸附去除研究已经较多，水处理中常见的大部分有机无机污染物均可以较好的用 MOF 材料吸附去除，这些均得益于 MOF 材料本身高的性能以及高的可调控性，这些性能也使得 MOF 材料在实际中复合污染废水的处理中有着更广阔的前景。本项目将针对目前广泛存在的复合污染废水（砷/四环素）进行相关研究，拟制备一种新型可分离的 MOFs 材料，探究其在复合污染废水中的实际可应用性，并对其去除效果、机理进行研究。

参考文献：

- [1] 唐嘉仪，罗佳斯，卢帅. 金属有机框架材料吸附性能应用的研究[J]. 高分子通报,2017(08):86-95
- [2] 侯丹丹. 金属—有机骨架材料吸附分离水中有机物分子的实验研究[D]. 北京化工大学,2016.
- [3] 冯丹, 隗翠香, 夏炎. 功能化金属有机骨架材料去除饮用水污染物的研究进展[J]. 色谱,2017(03):237-244
- [4] 杜宏宇, 石伟, 张红, 等. 河套灌区沉积物中抗生素抗性基因的分布研究[J]. 环境科学学报,2018:1-8
- [5] Qiao J, Zhang H, Li G, Li S, Qu Z, Zhang M, Wang J, Song Y. Fabrication of a novel Z-scheme SrTiO₃/Ag₂S/CoWO₄ composite and its application in sonocatalytic degradation of tetracyclines[J]. Separation and Purification Technology, 2019,

211:843-856.

[6] 坤清芳, 耿毅, 余泽辉, 等. 四川兔源大肠埃希菌的耐药性及耐药基因检测[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2018, 44(05): 549-552

[7] Khan K, Ahmed E, Factor-Litvak P, Liu X, Siddique AB, Wasserman GA, Slavkovich V, Levy D, Mey JL, van Geen A, et al. Evaluation of an Elementary School-based Educational Intervention for Reducing Arsenic Exposure in Bangladesh[J]. Environmental Health Perspectives, 2015, 123 (12): 1331-1336.

[8] 曾磊, 汪永萍. 全球两亿人饮用水砷超标[J]. 生态经济, 2018, 34(11): 6-9

[9] 柳青青, 杨忠芳, 周国华, 等. 中国东部主要入海河流As元素分布、来源及影响因素分析[J]. 现代地质, 2012, 26(01): 114-124

[10] 张玉宝, 徐颖, 储昭升, 等. 洞庭湖平原中小型湖群沉积物中砷污染特征与评价[J]. 湖泊科学, 2011, 23(05): 695-700

[11] Li F, Huang J, Zeng G, Yuan X, Li X, Liang J, Wang X, Tang X, Bai B. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 132: 75-83.

[12] 王振刚, 何海燕, 严于伦, 等. 石门雄黄矿地区居民砷暴露研究[J]. 卫生研究, 1999(01): 14-16

[13] 郑茂佳, 张恩栋, 孙静茹, 等. 四环素类抗生素生物降解研究进展[J]. 天津农业科学, 2018, 24(06): 72-76

[14] 张慧, 郭文建, 朱晨, 等. 山东省主要河流中抗生素污染组成及空间分布特征[J]. 中国环境监测, 2019(01): 1-6

[15] 刘晓晖. 洞庭湖流域水环境中典型抗生素污染特征、来源及风险评估[D]. 山东师范大学, 2017.

[16] 莫苑敏, 黄亮亮, 王倩, 等. 广西青狮潭水库水体喹诺酮类抗生素的分布特征及生态风险评估[J]. 湖泊科学, 2019, 31(01): 124-133

[17] 李文最, 陈高水, 郑艳影, 等. 闽江流域福州段水体中抗生素残留污染调查[J]. 实用预防医学, 2018, 25(12): 1455-1458

[18] 于晓雯, 索全义. 畜禽粪便中四环素类抗生素的残留及危害[J]. 北方农业学

报,2018,46(03):83-88

[19] 杨洁, 顾海红, 赵浩, 等. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2003(06):14-18

[20] 蒋敏敏, 张学洪, 张欢, 等. 砷污染水体的微生物处理机理及应用研究进展[J]. 工业安全与环保,2016,42(12):55-58

[21] 于艳杰, 吴莹, 方登志, 等. 曝气微电解混凝沉淀处理含砷铬废水[J]. 工业水处理,2018,38(02):82-84

[22] 何江通, 朱群华, 周秀秀, 等. 聚合硅酸盐混凝剂在污水深度处理中的应用研究[J]. 工业用水与废水,2018,49(01):12-15

[23] 栗文明, 张耀辉, 唐敏, 等. 混凝沉淀/转盘过滤/臭氧氧化用于污水深度处理[J]. 中国给水排水,2017,33(02):102-104

[24] 李荣辉, 郝义征. 氧化铈纳米晶的制备和除砷动力学研究[J]. 水处理技术,2019,45(01):66-69

[25] 陈立宇. MOFs封装金属纳米结构的制备及其催化性能研究[D]. 华南理工大学,2017.

[26] 范素兵, 吕俊敏, 马玉龙, 等. Cu修饰成型13X分子筛对水中四环素的吸附行为[J]. 环境化学,2018,37(12):2721-2729

[27] 田朋. 碳酸镁模板化制备复杂微纳结构及性能表征[D]. 大连理工大学,2013.

[28] 巩明月, 李晓娟, 张梅, 等. 离子液体负载的金属框架Py/MOF-199的制备及其吸附脱硫性能[J]. 燃料化学学报,2018,46(10):1175-1183

[29] Li S, Chen Y, Pei X, Zhang S, Feng X, Zhou J, Wang B. Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2016, 34(2):175-185.

[30] Khan NA, Hasan Z, Jung SH. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244-245:444-456DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.11.011

[31] Haque E, Jun JW, Jung SH. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185 (1): 507-511.

[32] 张宝林. 两种铁基MOF材料对水中Pb和Cd的吸附研究[D]. 哈尔滨工业大学,2018.

[33] Rapti S, Pournara A, Sarma D, Papadas IT, Armatas GS, Hassan YS, Alkordi MH, Kanatzidis MG, Manos MJ. Rapid, green and inexpensive synthesis of high quality UiO-66 amino-functionalized materials with exceptional capability for removal of hexavalent chromium from industrial waste Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures, thermal analysis, CO₂ sorption data and pore size distribution, UV-Vis data, breakthrough curves, and fitting of batch and column Cr(vi) sorption data [J]. INORGANIC CHEMISTRY, 2016, 3(5):635-644.

(五) 创新点与项目特色

(1) 新型的可用于废水中污染物高效吸附并可分离的 MOFs 材料为本项目的一大创新;

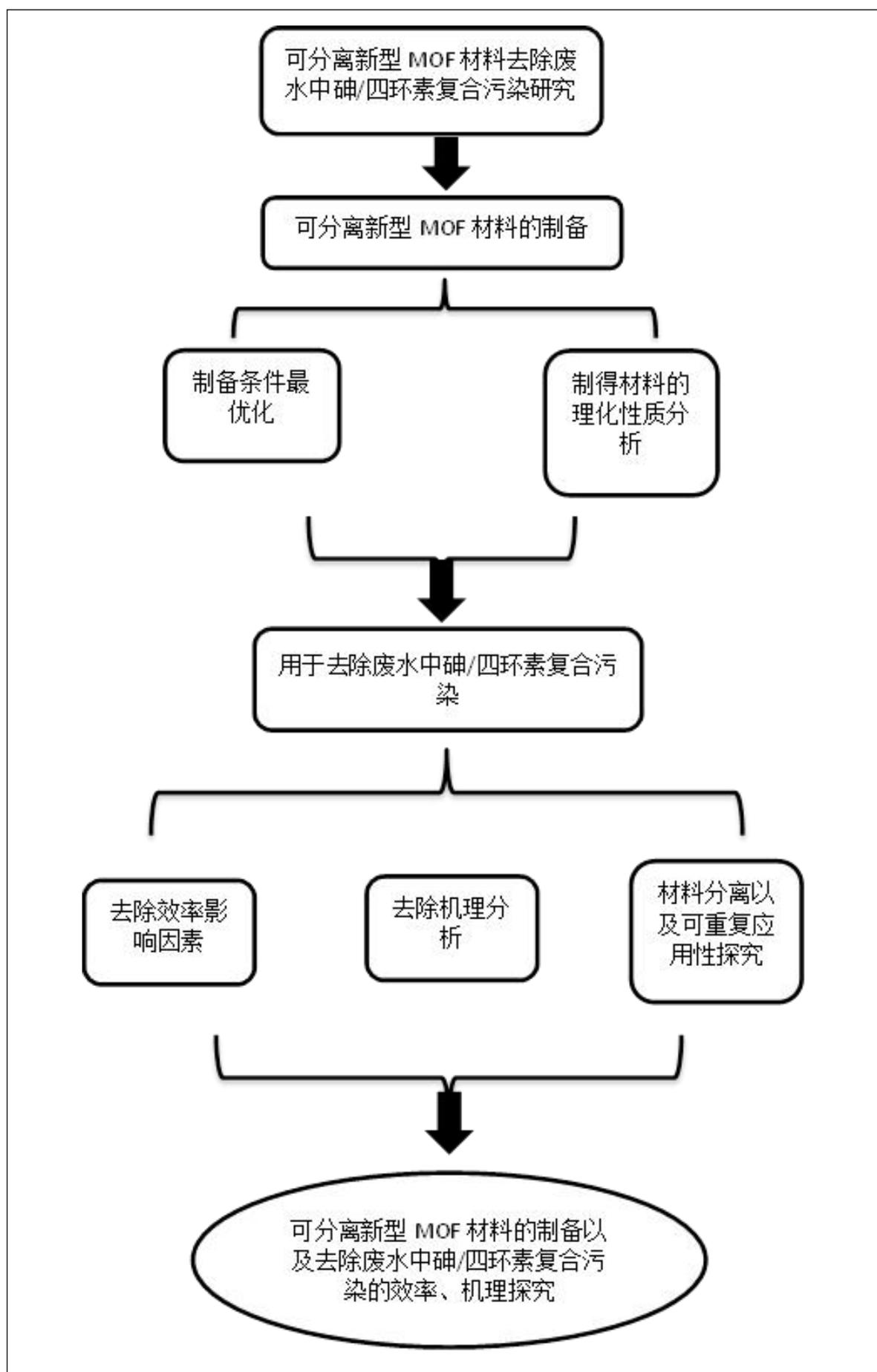
(2) 与以往针对单一的抗生素或者重金属污染废水不同, 本项目针对实际中更普遍存在的复合污染废水(砷/四环素)开展相关研究, 探究制备出的新材料实际应用性以及其去除实际废水的效果以及机理为本项目的特点。

(六) 技术路线、拟解决的问题及预期成果

本项目研究的第一步是此种可分离新型 MOF 材料的制备合成与表征分析, 在制备过程中对制备条件进行优化, 以期能制备出一种可分离的高去除率的新型 MOF 材料, 通过 SEM、TEM、N₂ 等温吸脱附测试、XRD、FTIR 等手段对所制备的新型 MOF 材料的性能以及结构进行表征;

制备完成后, 将此种材料用于复合污染废水(砷/四环素)中污染物的去除, 探讨对去除率造成影响的因素以及去除机理, 以期能实现此种材料对污染物去除率的最优化, 同时对其可重复利用性能可分离性等进行研究, 以探索其在实际中的可应用性。

技术路线如下图:



拟解决的问题：

1. 如何制备新型 MOF 材料，使其能够有效地去除目标污染物，并兼具推广使用的潜力是本项目的关键问题；
2. 如何优化新型材料的处理效率，寻求最佳处理条件是本项目的另一关键问题。

预期成果：制备出一种理想的新型 MOF 材料并实现对复合污染物废水分高效处理；完成研究报告一份，完成研究论文 1 篇（CSCD 或以上级别）。

（七） 项目研究进度安排

2019.05~2019.10 相关文献的阅读与总结；

2019.11~2020.03 提出实验方案并制备材料；

2020.03~2020.09 对制备的材料进行完善并验证效果；

2020.09~2021.04 撰写论文，完成项目总结报告的编制。

（八） 已有基础

1. 与本项目有关的研究积累和已取得的成绩

项目组五位同学已经学习了相关专业基础课程及专业课程，成绩优异，同时长时间参与科学研究，撰写过学术论文并发表 SCI 论文 1 篇，已经具备了从事项目的基本条件。

2. 已具备的条件，尚缺少条件及解决方法

本项目依托单位长沙理工大学所属“洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室”、“水沙科学与水灾害防治实验中心”开展工作，配备 Nikon90i 荧光显微镜、BX51 电子显微镜、XSZ-HS1 生物显微镜、DR5000 紫外可见分光光度计、HZQ-X100 恒温震荡培养箱等仪器设备，可以进行相关的化学分析；

指导老师和参与人员长期从事相关研究，具有开展研究所需的人员、设备条件，保证本项目的顺利进行。

三、 经费预算

开支科目	预算经费 (元)	主要用途	阶段下达经费计划(元)	
			前半阶段	后半阶段
预算经费总额	20000			
1. 业务费	8000		5000	3000
(1) 计算、分析、测试费	0		0	0
(2) 能源动力费	0		0	0
(3) 会议、差旅费	8000	用于野外采样的食宿、过桥过路费用。	5000	3000
(4) 文献检索费	0		0	0
(5) 论文出版费	0		0	0
2. 仪器设备购置费	0		0	0
3. 实验装置试制费	5000	用以制作市场上无法购买的装置、设备和相关模型。	5000	0
4. 材料费	7000	购买相关实验材料, 相关药品、易耗品等。	5000	2000
学校批准经费	20000		15000	5000

四、 指导教师意见

申报成员积极、热情, 态度认真, 准备得当, 具备课题研究的专业能力和比较研究必要的语言能力, 团队组成结构合理。以目前复合物污染的实际情况为出发点, 通过制备新型 MOFs 材料进行废水处理, 涉及环境、土木、水利等多个学科, 以及多个实务层面, 具有极强的理论意义和实践意义。项目思路清晰, 计划可行, 同意指导。

导师(签章):

年 月 日

五、 院系大学生创新创业训练计划专家组意见

<p style="text-align: right;">专家组组长（签章）： 年 月 日</p>
--

六、 学校大学生创新创业训练计划专家组意见

<p style="text-align: right;">负责人（签章）： 年 月 日</p>
--

七、 大学生创新创业训练计划领导小组审批意见

<p style="text-align: right;">负责人（签章）： 年 月 日</p>
--