

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2017.01.009

· 综述评论——生物质材料 ·

重金属离子吸附材料的研究进展

张雪彦, 金灿, 刘贵锋, 霍淑平, 孔振武*

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省 生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘要:综述了以无机吸附材料(碳质类、矿物类和金属氧化物)、高分子吸附材料(人工合成高分子材料和天然高分子材料)和复合型吸附材料(有机/有机型、有机/无机型和无机/无机型)为代表的重金属离子吸附材料的结构特征和吸附性能。重点介绍了离子选择性吸附材料(螯合型吸附材料和离子印迹型吸附材料)和可降解生物质基离子吸附材料(纤维素、壳聚糖、木质素和农林废弃物)等新型重金属离子吸附材料的研究进展,同时展望了重金属离子吸附材料的发展方向。

关键词:重金属离子; 吸附材料; 选择性吸附; 可降解

中图分类号: TQ424; TQ35

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2017)01-0051-08

Research Progress in Heavy Metal Ions Adsorption Materials

ZHANG Xueyan, JIN Can, LIU Guifeng, HUO Shuping, KONG Zhenwu

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: The research situation of heavy metal ions adsorption materials are reviewed. The materials can be divided into inorganic adsorption materials(carbon, mineral and metal oxide), polymer adsorption materials(synthetic polymer materials and natural polymer materials) and composite adsorption materials(organic/inorganic models, organic/organic models, inorganic/inorganic models). The ion selective adsorption materials including chelating adsorption materials and ion imprinting materials are introduced in detail and the biodegradable adsorption materials(cellulose, chitosan, lignin and agriculture and forestry waste) are summarized. And they are the representatives of new types of heavy metal ions adsorption materials. Additionally, the development trend of heavy metal ions adsorption materials is predicted.

Key words: heavy metal ions; adsorption materials; selective adsorption; biodegradable

我国水体重金属污染问题日益严重,汞(Hg)、铬(Cr)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)等重金属离子含量超标的废水通过水体、土壤、食物链等进入生物体内并不断富集,给人类健康和社会发展造成严重危害^[1-2]。2015年,我国正式颁布并启动《水污染防治行动计划》,标志着我国对水污染问题的整治进入战略性阶段。如何降低和消除重金属离子污染并有效回收重金属资源是当今社会面临的重要问题。去除重金属离子的主要方法包括化学沉淀法、电解法、反渗透法、离子交换法、膜分离法等^[3]。然而,这些方法均存在不足之处,如化学沉淀法和电解法不适用于处理低浓度重金属离子废水,难以将重金属离子浓度控制在废水排放标准以内,且处理过程中还会产生大量污泥造成其他污染;且电解法耗电量大,处理废水成本高;离子交换法和膜分离法处理效果较好,但受水中杂质、处理环境等因素的影响较大,且后期维护成本较高。而吸附法因具有所需原料来源广泛、吸附量大、选择性高、再生处理方便等优势^[4],逐渐在重金属离子去除/回收应用领域得到关注。

收稿日期:2016-04-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31400516);中国林科院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2014QB043)

作者简介:张雪彦(1991—),女,陕西渭南人,硕士生,主要从事生物质材料研究

*通讯作者:孔振武,研究员,博士,博士生导师,主要从事生物质基聚合物材料研究;E-mail:kongzwlhs@163.com。

1 重金属离子吸附材料的研究现状

重金属离子吸附材料按吸附类型可分为化学吸附材料、物理吸附材料和亲和吸附材料;按材料形态及孔结构可分为多孔吸附材料(活性炭、吸附树脂^[5]、活性铝、硅胶^[6])和无孔(少孔)吸附材料(纤维类^[7]、生物类、矿物类)等。重金属离子吸附材料既包括人工合成吸附材料和天然吸附材料,亦包括有机高分子材料和无机材料,其已成为一个多学科交叉的热点研究领域。

1.1 吸附机理和研究方法

根据吸附机理进行分类,重金属离子吸附可分为物理吸附、化学吸附和亲和吸附^[8]。物理吸附是指吸附材料将吸附质吸附到表面并固定,不改变吸附材料的理化性质;化学吸附是指吸附材料表面通过电子转移或电子对共用与吸附质形成化学键或配位键等作用方式发生的吸附;亲和吸附是指依赖吸附质与吸附材料之间特殊的生物结合力而实现的吸附过程,具有更高的选择性。吸附材料对重金属离子的吸附过程不仅取决于重金属离子的存在特性,还受吸附材料与重金属离子之间相互作用形式及外界环境因素的影响。对重金属离子吸附机理的研究主要包括吸附热力学和吸附动力学研究。吸附热力学研究是基于实验数据的几种常见等温吸附模型(Langmuir、Freundlich、Temkin)的拟合,通过计算出该吸附体系中焓值、熵值等热力学参数来解释吸附过程中的热力学问题。吸附动力学的研究主要是依据吸附材料的瞬间吸附量与时间的关系曲线,用实验所得数据拟合准一级、准二级动力学等速率模型,计算吸附过程的吸附速率常数、吸附活化能和吸附指前因子来阐明重金属吸附过程的动力学问题。

1.2 分类及应用研究

按照材料组成的不同,重金属离子吸附材料可分为无机吸附材料、高分子吸附材料和复合型吸附材料 3 类。在实际应用中可针对不同应用要求选择不同的吸附材料处理重金属离子。

1.2.1 无机吸附材料 无机吸附材料多为具有孔结构、比表面积较大的天然无机化合物,一般具备离子交换能力,其特点是来源广泛、成本低廉、吸附量较高,通常分为碳质类、矿物类、金属氧化物类等。

1.2.1.1 碳质类 碳质类吸附材料包括活性炭、碳纳米管等。活性炭是一种含碳的多孔物质,分为粉末和颗粒状 2 种,因其巨大的比表面积(800~3 000 m²/g)和发达的孔隙结构而被用作吸附材料,是最为常见的碳质吸附材料。粉末活性炭的吸附能力较强,但其制备需要高温条件,且投入水相后难以回收、再生和重复使用。颗粒活性炭的吸附能力低于粉末活性炭,但可再生、重复使用。目前多采用颗粒活性炭吸附废水中重金属离子。碳纳米管(CNTs)是一种新型的碳质吸附材料,分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs) 2 种。碳纳米管具有中空和层状结构、高比表面积、高疏水性和高化学稳定性等特点,对重金属离子有一定的吸附作用^[9],CNTs 改性后能提高其对重金属离子的吸附性能^[10]。Vuković 等^[11]分别用乙二胺、二乙烯三胺和三亚乙基四胺改性 MWCNTs,发现改性 MWCNTs 对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 吸附性能显著提高,还可重复多次使用。碳质类吸附材料虽具有大的比表面积且经改性后具有优异的吸附性能,但较高的制备和再生成本限制了其在重金属离子吸附领域的应用。

1.2.1.2 矿物类 矿物类吸附材料常见的有硅胶、膨润土、沸石等,因来源广泛、种类多、价格低廉,受到研究者们极大的重视。矿物材料因具有可交换的阳离子、表面负电荷、表面活性羟基、较大的比表面积和孔道结构等,可用于重金属离子吸附。未经处理的矿物材料吸附量通常较低,相关研究多集中在采用不同改性方法以增强其离子吸附能力方面。Aguado 等^[12]研究氨基化介孔硅胶时发现,经缩聚改性对硅胶材料吸附 Cd²⁺ 的吸附能力影响不大,而接枝改性使得硅胶材料对 Cd²⁺ 的吸附能力提高了 75%。膨润土的结构疏松,孔隙度较高,比表面积大,具有良好的离子交换能力与吸附性能。Eren 等^[13]研究发现酸活化膨润土对 Cu²⁺ 的 Langmuir 单层吸附量为 42.41 mg/g,大于未活化的膨润土单层吸附量 32.17 mg/g。天然沸石因杂质含量高、孔隙易堵塞、孔径不均匀等缺点影响了其吸附效果,目前大多用合成沸石吸附水中的重金属离子。Syafalni 等^[14]利用阴离子和两性表面活性剂改性天然沸石,2 种方法改性的沸石对 Cr⁶⁺、Fe⁶⁺、Cu²⁺、Ni²⁺ 的去除率均大于 85%,经阴离子改性的天然沸石在低浓度重金属离子溶液中仍有良好的吸附效果,可在短时间内快速达到吸附平衡。

1.2.1.3 金属氧化物 氧化铁、氧化铝和氧化锰等金属氧化物具有特殊的表界面特性和反应活性,常用

于去除水中的重金属离子。表面络合理论认为金属氧化物吸附材料的表面羟基参与配体交换和络合反应的程度是决定材料吸附性能的主要因素之一。Zhang 等^[15]利用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段推测 Fe-Ce 材料具有固溶体结构,表面活性位点含量比 Fe、Ce 单独氧化物更高,因此具有更优的离子吸附性能。Huang 等^[16]使用流态化床反应器反应的副产物氧化铁去除废水中的铜离子,发现氧化铁对 Cu^{2+} 的最大吸附量可达 13.44 mg/g,吸附过程符合准二级动力学模型。Wei 等^[17]利用微波辅助的水热法制备了空心巢状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 特殊的多孔结构和较大的表面积(152.42 m^2/g)使其对 As^{5+} 和 Cr^{6+} 的吸附量达到 75.3 和 58.5 mg/g。

1.2.2 高分子吸附材料 高分子材料包括人工合成高分子材料和天然高分子材料。最常用的人工合成高分子吸附材料是各种功能性树脂,如离子交换树脂、螯合树脂等。树脂作为传统的吸附材料通常具有高吸附性能、高机械强度、粒径可控和可重复使用等优点。Arasaretnam 等^[18]用单宁、苯酚与甲醛制备酚醛吸附树脂,经磺化后该树脂对 Pb^{2+} 离子具有良好的吸附效果,当单宁与酚醛质量比为 2:1 时,磺化前后的静态饱和吸附量可分别达到 21.74 和 63.13 mg/g。Cyganowski 等^[19]分别用 1-(2-氨基乙基)哌嗪(树脂 1P)、1-氨基-4-甲基哌嗪(树脂 2P)、1-甲基哌嗪(树脂 3P)改性乙烯基苄氯(VBC)/二乙烯基苯(DVB)共聚物,研究发现树脂 1P 对 Pd^{2+} 最大吸附量为 150 mg/g,树脂 2P 对 Au^{3+} 的最大吸附量为 331 mg/g,树脂 3P 对 Pt^{4+} 的最大吸附量为 405 mg/g。Zong 等^[20]以原子转移自由基聚合制备交联聚丙烯腈(PAN),经盐酸羟胺改性制备偕胺胍基 PAN 吸附树脂,该树脂在 pH 值为 2 溶液中对 Hg^{2+} 的吸附量可达 661.9 mg/g,树脂经 HCl 洗脱再生后可重复多次使用。

天然高分子材料是指存在于自然界动植物体内的大分子聚合物,用作重金属离子吸附材料的天然高分子材料有纤维素、木质素、甲壳素、壳聚糖、淀粉及农林废弃物等,它们具有来源丰富、储量大、可降解、无污染等优点。天然高分子材料通常含有多种功能基团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,可通过离子交换、螯合等方式吸附重金属离子。Todorceiu 等^[21]研究了麦草木质素对 Cu^{2+} 的吸附行为,在最佳吸附条件下,麦草木质素对 Cu^{2+} 的去除率可达 90%,最大吸附量约为 10 mg/g,该吸附过程以离子交换作用为主。Feng 等^[22]用丙烯酸甲酯改性废弃橘子皮(OP),研究发现改性 OP 对 Cu^{2+} 的吸附量可达 289.0 mg/g,较未改性的 OP 提高了 6.5 倍,吸附处理后溶液中重金属离子含量能够达到国家工业废水排放标准。Dang 等^[23]用硝酸处理小麦秸秆,综合考察环境 pH 值、吸附时间、温度等因素对该材料吸附水相中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附性能的影响,研究表明 pH 值从 4 提高到 7 时,该吸附材料对 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量分别提高了 130% 和 60%。

1.2.3 复合型吸附材料 复合型吸附材料是指将多种理化性质不同的材料通过某种方法复合而形成的吸附材料。复合型吸附材料可根据实际需求进行多样化的结构设计,其优异性能是单一材料所不具备的。现复合型吸附材料已成为重金属离子吸附与分离技术不可或缺的重要组成部分。根据复合基材的不同可分为 3 类,包括有机/有机型、有机/无机型和无机/无机型。

有机/有机复合型材料是将多种有机高分子通过一定的理化方式复合而成的高分子材料,它们可利用材料间的协同作用提高复合材料吸附性能。Liu 等^[24]以均苯四甲酸(PMDA)和氨甲基苯基三甲氧基硅烷(PAMTMS)为原料,利用溶胶-凝胶法合成两性离子共聚复合材料,该复合材料对 Pb^{2+} 具有良好的吸附性能,最大吸附量可达到 310.5 mg/g,解吸率可达到 90% 以上,多次重复使用后吸附率并未下降。Wang 等^[25]利用聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)和甲基丙烯酸(PMAA)合成互穿网状聚合物水凝胶(IPN),受材料间协同作用的影响,该复合水凝胶材料的机械性能和吸附量有所提高,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 均有良好的吸附性能,去除率与重复使用率均达到 90% 以上。

有机/无机复合型材料是将有机高分子材料与无机材料以某种方式结合起来,以其中一种材料为基体、另一种材料作为增强体形成的新型材料。有机/无机型复合材料兼备有机、无机材料的各自优点并呈现出协同效应,大大提高和改善复合材料的吸附性能、亲水性能、化学稳定性能等。Gupta 等^[10]通过沉淀法合成羟磷灰石/壳聚糖复合材料(HAPC),该复合材料对重金属离子的吸附顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,壳聚糖的复合增加了复合材料的分散性和吸附速率,利于吸附后重金属离子的后续分离过程。Huang 等^[26]制备了磁性 Fe_3O_4 /聚丙烯复合材料,该复合材料对 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 的最大吸附量分别为 12.43 和

11.24 mg/g。有机聚丙烯结构的引入能够延长磁性 Fe_3O_4 材料的使用寿命,还可以结合磁分离技术多次重复使用。

无机材料来源广泛,价格低廉,用作复合基材具有良好的成本优势。多种无机材料通过某种方式复合后,材料的吸附性能、机械性能、热稳定性能会明显增强。Ismail 等^[27]研究二氧化钛(TiO_2)/二氧化硅(SiO_2)复合氧化物吸附材料时发现:双组分界面特性可提高复合材料对 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附性能,在最佳吸附条件下,去除率可达 100%。Hao 等^[28]制备了新型 SiO_2 /石墨烯复合材料,该材料对 Pb^{2+} 具有选择性吸附特性:在 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 等多种离子共存溶液中对 Pb^{2+} 的去除率高达 84.23%,对其他离子基本无吸附。

2 重金属离子吸附材料的发展趋势

随着人们对特定重金属回收、再利用的要求以及环境对可降解吸附材料的需求,离子选择性吸附材料和可降解吸附材料已成为重金属离子吸附材料研发的两大趋势。

2.1 离子选择性吸附材料

选择性吸附是指因吸附材料的组分、结构的不同所表现出对某些物质优先吸附。吸附材料的选择性越好越有利于分离与回收特定重金属离子。目前离子选择性吸附材料的研究多集中在以下 2 种:一是结构中含有可与特定重金属离子形成化学配位键的氨基($-\text{NH}_2$)、羧基($-\text{COOH}$)、巯基($-\text{SH}$)等配位基团,从而表现出对重金属离子选择性吸附性能的螯合类吸附材料^[29](表1);二是吸附材料在空间结构上可识别、匹配特定离子从而表现出重金属离子选择性吸附行为,如根据模板离子结构的记忆识别特性制得的离子印迹吸附材料^[30]。

2.1.1 螯合型吸附材料 螯合型吸附材料利用结构中配位基团与重金属离子通过选择性配位作用形成有机-金属螯合物,利用这一性质可设计出重金属离子选择性吸附材料。含 S 配位基团的吸附树脂通常可选择性吸附 Hg^{2+} 和 Au^{3+} 。Ertan 等^[31]以硫脲和尿素为原料分别合成含硫醚键的硫脲树脂(TF)和脲

醛树脂(UF),TF 和 UF 在含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Au^{3+} 3 种离子的溶液中均可选择性吸附分离 Au^{3+} ,吸附量分别为 52.01 和 89.24 mg/g,经过吸附与解吸后可多次重复使用。Xiong 等^[32]用一步法制备聚丙烯腈-2-氨基噻唑螯合树脂,在 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 共存的混合液中,该树脂对 Hg^{2+} 有专一的选择性吸附行为,吸附量可达 526.9 mg/g,而对其他离子无吸附。含 N 原子配位基团的吸附材料与 Cu^{2+} 有较强的配位作用,能够从混合离子溶液中选择性吸附 Cu^{2+} 。Chouyok 等^[33]用含 N 原子的邻二氮菲单元修饰纳米介孔碳材料,该材料(Phen-FMC)在含 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等混合离子溶液中能够选择性吸附 Cu^{2+} ,去除率高达 99%,对其他离子的去除率低于 28%。含偕胺肟基团的吸附材料对 U^{6+} 吸附性能优异^[34],Liu 等^[35]将聚丙烯腈纤维与羟胺反应,制成偕胺肟基聚丙烯腈纤维材料,该材料可高效提取溶液中的 U^{6+} ,最大吸附量可达 297.5 mg/g。

2.1.2 离子印迹吸附材料 离子印迹技术是以阴、阳离子为模板制备对模板离子有特异性识别性能材料的新技术。离子印迹材料可通过空间结构匹配方式实现对模板离子的特异识别和选择性吸附分离。Liu 等^[36]以 Pb^{2+} 作为模板离子制备二硫代氨基甲酸盐-壳聚糖微球(Pb-IDMCB),当溶液 pH 值 6 时, Pb-IDMCB 能够选择性吸附 Pb^{2+} 离子,吸附量高达 359.68 mg/g。Hou 等^[37]以壳聚糖(CTS)、甲基丙烯酸酯(GMA)、二乙烯基苯(DVB)、聚苯乙烯(PSt)为原料制备了 4 种不同形貌的银离子印迹颗粒,银离子印迹固体颗粒(Ag-IISPs)、银离子印迹空心颗粒(Ag-IIHPs)、银离子印迹单孔空心颗粒(Ag-IISHPs)和银离子印迹 Janus 空心颗粒(Ag-IIJHPs)等银离子印迹聚合物,4 种材料对 Ag^+ 的单层吸附量分别为

表 1 常见的配位原子和配位基团

Table 1 Common coordination atoms and coordination group

配位原子 coordination atoms	配位基团 coordination groups
O	醇, 酚, 醚, 羰基, 羧基, 等 alcohol, phenol, ether, carbonyl, carboxyl, etc
N	胺基, 希夫碱基, 羟肟酸, 含氮杂环化合物, 等 amino, schiff bases, hydroxyl oxime acid, nitrogen-containing heterocyclic compound, etc
S	磺酸基, 硫醇, 硫醚, 硫脲, 含硫杂环化合物, 等 sulfonic group, mercaptan, sulfur ether, thiourea, sulfur-containing heterocyclic compound, etc
P	膦酸, 膦化硫, 等 phosphonic acid, phosphonic sulfur, etc

90.2、124.9、166.0 和 117.2 mg/g,4 种材料对 $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$ 的吸附选择性因子 α 均大于 4,表现出优异的 Ag^+ 吸附选择性能(图 1)。

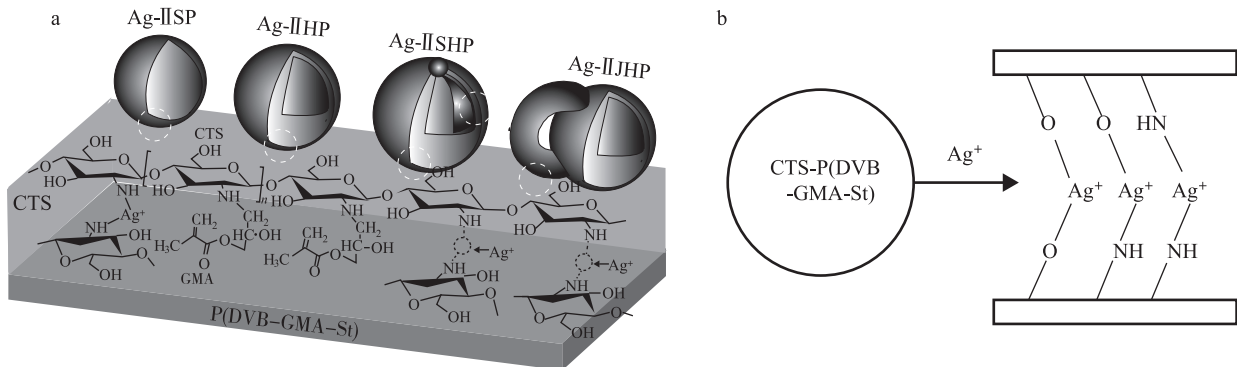


图 1 4 种银离子印迹聚合物对 Ag^+ 的吸附过程

Fig. 1 The adsorption process of four different molecularly imprinted polymers on Ag^+

2.2 可降解生物质基吸附材料

纤维素、壳聚糖、木质素、农林废弃物等可再生生物质资源数量巨大,同时具有来源广、成本低、可降解等优点,用于开发成天然生物质基可降解吸附材料可实现废弃资源回收再利用。将生物质资源用于重金属离子吸附材料的制备,一方面是由于其分子结构中孔隙度较高、比表面积较大,能与重金属离子发生物理吸附;另一方面,生物质分子结构中含有丰富的重金属离子吸附基团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,可通过离子交换、螯合等作用方式吸附重金属离子。然而,将天然生物质资源直接作为重金属离子吸附材料一般存在吸附量低、吸附选择性不佳等问题,为改善生物质基重金属离子吸附材料的吸附性能,研究者往往采用化学改性、材料复合等方法制备吸附性能更为优异的可降解吸附材料^[38-39]。

2.2.1 纤维素 纤维素是自然界储量最丰富的天然生物质资源,它是由 *D*-吡喃型葡萄糖以糖苷键连接而成的大分子多糖,分子中存在大量羟基易于化学改性。Zhou 等^[40]利用马来酸酐酯化纤维素将表面羧基提高到 2.7 mmol/g,改性后纤维素对 Hg^{2+} 的单层吸附量高达 172.5 mg/g。Peng 等^[41]在离子液体中通过溶胶-凝胶法制备磁性壳聚糖-纤维素复合微球(N-MCMS),研究发现 N-MCMS 对 Cu^{2+} 的吸附量高达 75.82 mg/g,共存离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^-)对其吸附性能几乎无影响,N-MCMS 经解吸多次重复使用后仍保持良好的 Cu^{2+} 吸附性能。

2.2.2 壳聚糖 壳聚糖是由甲壳素脱乙酰化得到的直链高分子^[42],分子结构中含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}-$ 等多种能与金属离子直接发生配合作用的基团,这些活性基团还便于对壳聚糖进行改性修饰^[43]。Chauhan 等^[44]用硫脲、戊二醛与壳聚糖反应制得希夫碱型壳聚糖,改性壳聚糖对 Cr^{6+} 和 Cd^{2+} 2 种离子的最大吸附量分别为 434.8 和 666.7 mg/g,去除率均超过 96%。Zhou 等^[45]用可降解的酮戊二酸在磁性纳米氧化铁表面包裹壳聚糖分子制备壳聚糖磁性纳米材料(CCMNPs)。CCMNPs 对 Cu^{2+} 最大吸附量可达 96.15 mg/g,该材料还可结合磁分离技术多次重复使用。Caner 等^[46]利用壳聚糖凝胶包裹硅藻土制备壳聚糖复合吸附材料(CCD),CCD 对 Hg^{2+} 的单层吸附量高达 116.2 mg/g,相比未复合改性的硅藻土(吸附量 68.1 mg/g)有显著提高,这种吸附性能的改善主要是通过壳聚糖的配位作用和离子交换过程来实现。

2.2.3 木质素 木质素是自然界储量仅次于纤维素的芳香族生物质资源,其本身具有一定的重金属吸附性能,经改性、复合处理后可制备吸附性能优良的重金属离子吸附材料。Lu 等^[47]分别用甘氨酸和胱氨酸接枝酶解木质素制备 EHL-Gly 和 EHL-Cys 吸附材料, $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团的引入使得改性后的 EHL-Gly 对 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的最大吸附量达到 76.1 和 91.8 mg/g,EHL-Cys 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 离子的最大吸附量可达到 81.3 和 146.6 mg/g。Li^[48]用碱木质素、聚乙烯亚胺(PEI)和二硫化碳制备了一种多孔木质素材料(SFPL)(图 2)。材料比表面积(22.3 m^2/g)和孔径(41.3 nm)的增大以及 N、S 原子的引入使得 SFPL 对 Pb^{2+} 离子的吸附量高达 188 mg/g,相较未改性碱木质素提高了 13 倍,吸附动力学与热力学研究表明 SFPL 的离子吸附过程符合准二级动力学模型,是一个吸热、熵增的自发吸附过程。

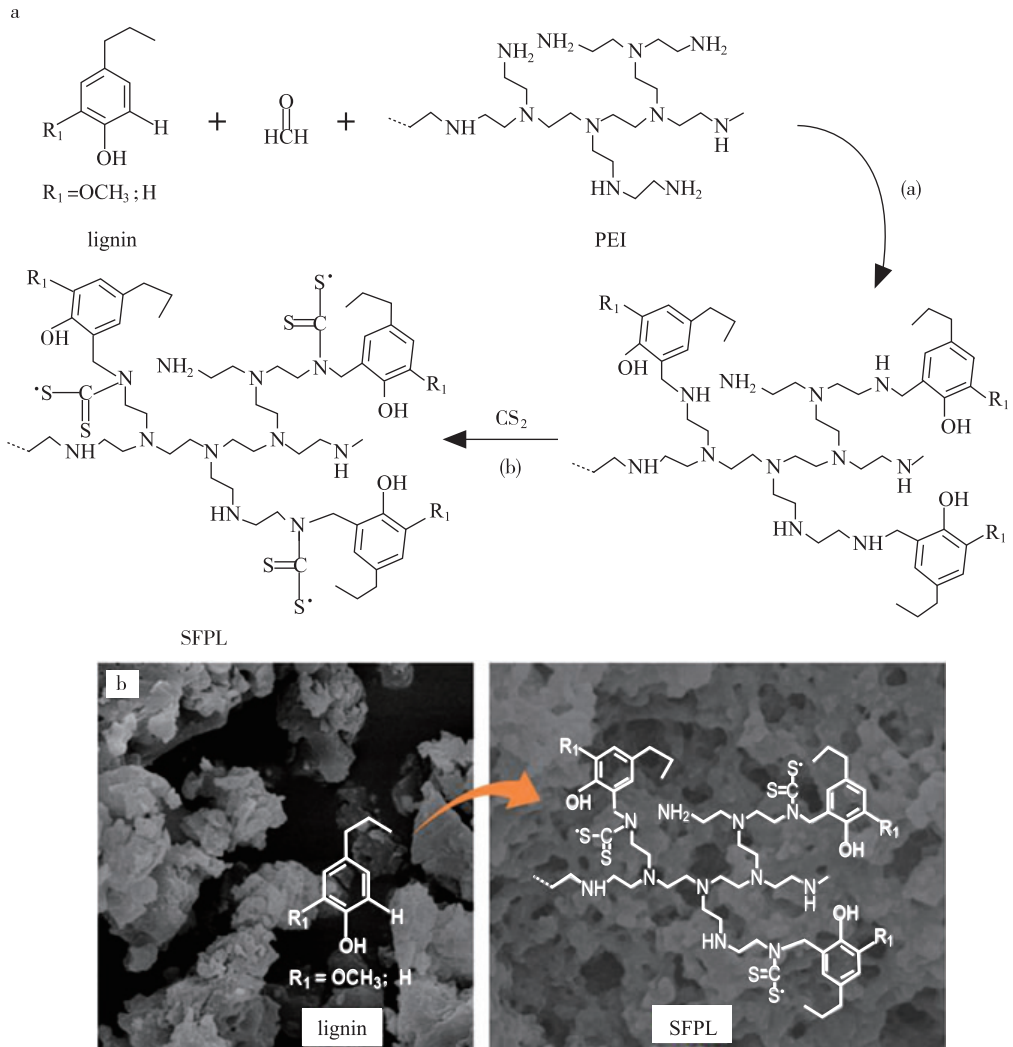


图 2 多孔木质素 (SFPL) 的合成过程 (a) 及木质素和 SFPL 的分子结构与形貌 (b)

Fig. 2 The synthesis process of porous lignin(SFPL) (a) and the molecular structure and morphology of lignin and SFPL (b)

2.2.4 农林废弃物 农林废弃物是农林生物质生长与加工过程中的副产物,主要有树皮、果壳、蔗渣、锯末、秸秆等,利用农林废弃物开发新型吸附材料具有成本低、资源丰富、可降解等优点。Oliveira 等^[49]研究了未经处理的咖啡豆壳对溶液中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能,研究表明咖啡豆壳对 Cu^{2+} 的吸附效率为 89%~98%,对 Cd^{2+} 吸附效率为 65%~85%,对 Zn^{2+} 吸附效率为 48%~79%。Witek-Krowiak 等^[50]研究了花生壳对 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的吸附性能,发现花生壳对 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的饱和吸附量为 25.39 和 27.86 mg/g,在 20 min 即可快速达到吸附平衡。

3 展望

吸附法是处理重金属离子废水的重要方法,开发廉价、高吸附量、高选择性、可再生、无污染的吸附材料是重金属离子吸附研究的重要方向。重金属离子吸附材料在水体资源净化、污染物治理等领域有着广阔的应用前景,但仍有待进一步发展。

3.1 现有研究模型多为传统的吸附分析模型,对重金属离子吸附材料的吸附机理分析还不够深入,如何采用各种先进的分析技术和数学模型探索重金属离子吸附过程中吸附材料与吸附质的相互作用以及产生的化学变化,对于了解重金属吸附选择性的本质和开发高性能的吸附材料具有重大意义。

3.2 结合现代新型化学合成技术和材料复合技术,开发具有高效重金属离子选择性及吸附/脱附性能的吸附材料。

3.3 虽然目前天然生物质吸附材料已在水体重金属离子吸附材料中获得应用,但由于其种类多、吸附量低和无定形状态等因素限制其大规模应用,未来仍有待加强生物质基吸附新材料及其高效吸附性能等方面的基础研究与应用技术开发。

参考文献:

- [1] WUANA R A, OKIEMEN F E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation[J]. *ISRN Ecology*, 2011; 1-20.
- [2] PANDEY N, PATHAK G C, PANDEY D K. Heavy metals, Co, Ni, Cu, Zn and Cd, produce oxidative damage and evoke differential antioxidant responses in spinach[J]. *Brazilian Society of Plant Physiology*, 2009, 21(2): 103-111.
- [3] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [4] BARAKAT M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4(4): 361-377.
- [5] MONIER M, AYAD D M, ABDEL-LATIF D A. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff's base[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 94: 250-258.
- [6] SHOUP R D. Controlled pore silica bodies gelled from silica sol-alkali silicate mixtures[J]. *Colloid and Interface Science*, 2012, 3: 63-69.
- [7] SIRO I, PLACKETT D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 459-494.
- [8] OSHIMA T, SAKAMOTO T, OHE K, et al. Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity adsorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103: 62-69.
- [9] SUI K Y, LI Y J, LIU R Z, et al. Biocomposite fiber of calcium alginate/multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for ionic dyes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1): 399-406.
- [10] GUPTA N, KUSHWAHA A K, CHATTOPADHYAYA M C. Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 43(1): 125-131.
- [11] VUKOVIĆ G D, MARINKOVIĆ A D, ŠKAPIN S D, et al. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(3): 855-865.
- [12] AGUADO J, ARSUAGA J M, ARENCIBIA A, et al. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 213-221.
- [13] EREN E, AFSIN B. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 682-691.
- [14] SYAFALNI R A, NAIR P U. New approach of heavy metal (chromium, iron, copper and nickel) removal using surfactant modified zeolite for tin mining wastewater[J]. *World Applied Sciences Journal*, 2013, 27(5): 614-620.
- [15] ZHANG Y, DOU X M, ZHAO B, et al. Removal of arsenic by a granular Fe-Ce oxide adsorbent: Fabrication conditions and performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1): 164-170.
- [16] HUANG Y H, HSUEH C L, CHENG H P, et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2): 406-411.
- [17] WEI Z H, XING R, ZHANG X, et al. Facile template-free fabrication of hollow nestlike alpha-Fe₂O₃ nanostructures for water treatment[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 598-604.
- [18] ARASARETNAM S, KARUNANAYAKE L. Synthesis, characterization, and metal adsorption properties of tannin-phenol-formaldehyde resins produced using tannin from dried fruit of *Terminalia chebula* (Aralu)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(2): 1081-1088.
- [19] CYGANOWSKI P, JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK D. Piperazine functionalized resins for Au(III), Pt(IV), and Pd(II) sorption[J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(11): 1689-1699.
- [20] ZONG G, CHEN H, QU R J, et al. Synthesis of polyacrylonitrile-grafted cross-linked N-chlorosulfonamidated polystyrene via surface-initiated ATRP, and use of the resin in mercury removal after modification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 614-621.
- [21] TODORCIUC T, BULGARIU L, POPA V I. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution on wheat straw lignin: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2015, 49(5/6): 439-447.
- [22] FENG N C, GUO X Y, LIANG S. Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 1286-1292.
- [23] DANG V B H, DOAN H D, DANG-VU T, et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 211-219.
- [24] LIU J S, MA Y, XU T W, et al. Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 1021-1029.
- [25] WANG J J, LIU F, WEI J. Enhanced adsorption properties of interpenetrating polymer network hydrogels for heavy metal ion removal[J].

- Polymer Bulletin, 2011, 67(8): 1709–1720.
- [26] HUANG S H, CHEN D H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 174–179.
- [27] ISMAIL A A, EL-MIDANY A A, IBRAHIM I A, et al. Heavy metal removal using SiO₂-TiO₂ binary oxide: Experimental design approach[J]. Adsorption, 2007, 14(1): 21–29.
- [28] HAO L Y, SONG H J, ZHANG L C, et al. SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 369(1): 381–387.
- [29] LI S Q, CHEN Y F, PEI X K, et al. Water purification: Adsorption over metal-organic frameworks[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2016, 34(2): 175–185.
- [30] VATANPOUR V, MADAENI S S, ZINADINI S, et al. Development of ion imprinted technique for designing nickel ion selective membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 373(1/2): 36–42.
- [31] ERTAN E, GULFEN M. Separation of gold (III) ions from copper (II) and zinc (II) ions using thiourea-formaldehyde or urea-formaldehyde chelating resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(6): 2798–2805.
- [32] XIONG C H, LI Y L, WANG G T, et al. Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 257–265.
- [33] CHOUYYOK W, SHIN Y, DAVIDSON J, et al. Selective removal of copper (II) from natural waters by nanoporous sorbents functionalized with chelating diamines[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6390–6395.
- [34] KIM J, TSOURIS C, MAYES R T, et al. Recovery of uranium from seawater: A review of current status and future research needs[J]. Separation Science and Technology, 2013, 48(3): 367–387.
- [35] LIU X Y, LIU H Z, MA H J, et al. Adsorption of the uranyl ions on an amidoxime-based polyethylene nonwoven fabric prepared by preirradiation-induced emulsion graft polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(46): 15089–15095.
- [36] LIU B J, LV X, MENG X H, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using dithiocarbamate modified chitosan beads with Pb(II) as imprinted ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 412–419.
- [37] HOU H B, YU D M, HU G H. Preparation and properties of ion-imprinted hollow particles for the selective adsorption of silver ions[J]. Langmuir: The Journal of Surfaces and Colloids, 2015, 31(4): 1376–1384.
- [38] GE Y Y, QIN L, LI Z L. Lignin microspheres: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for lead ion removal[J]. Materials & Design, 2016, 95: 141–147.
- [39] LIU X W, HU Q Y, FANG Z, et al. Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal[J]. Langmuir: The Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25(1): 3–8.
- [40] ZHOU Y M, JIN Q, HU X Y, et al. Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(12): 5019–5029.
- [41] PENG S, MENG H C, OUYANG Y, et al. Nanoporous magnetic cellulose-chitosan composite microspheres: Preparation, characterization, and application for Cu(II) adsorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(6): 2106–2113.
- [42] DASH M, CHIELLINI F, OTTENBRITE R M, et al. Chitosan: A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(8): 981–1014.
- [43] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals[J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(4): 798–806.
- [44] CHAUHAN D, JAISWAL M, SANKARARAMAKRISHNAN N. Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(2): 670–675.
- [45] ZHOU Y T, NIE H L, BRANFORD-WHITE C, et al. Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with alpha-ketoglutaric acid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330(1): 29–37.
- [46] CANER N, SAR A, TUZEN M. Adsorption characteristics of mercury (II) ions from aqueous solution onto chitosan-coated diatomite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(30): 7524–7533.
- [47] LU Q F, HUANG Z K, LIU B, et al. Preparation and heavy metal ions biosorption of graft copolymers from enzymatic hydrolysis lignin and amino acids[J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 111–118.
- [48] LI Z L, XIAO D, GE Y Y, et al. Surface-functionalized porous lignin for fast and efficient lead removal from aqueous solution[J]. Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(27): 15000–15009.
- [49] OLIVEIRA W E, FRANCA A S, OLIVEIRA L S, et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1073–1081.
- [50] WITEK-KROWIAK A, SZAFRAN R G, MODELSKI S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent[J]. Desalination, 2011, 265(1/2/3): 126–134.