

特约专栏

重金属吸附材料的研究进展

刘立华, 杨正池, 赵 露

(湖南科技大学化学化工学院 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室
精细聚合物可控制备与功能应用湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘 要: 重金属不能被微生物降解, 微量即可产生显著毒性, 并易在生物体内特别是人体内富集而产生累积性中毒, 是一类对人类危害极大的污染物。重金属废水是对环境污染最严重, 对人类危害最大的废水之一。迄今, 已研发了多种重金属废水处理办法, 主要有化学沉淀法、铁氧体法、离子交换法、膜分离、浮选法、电化学方法和吸附法等。其中, 吸附法因其操作简单、效率较高、成本较低等优点, 在重金属废水处理中获得日益广泛的应用。吸附法处理重金属废水的关键在于吸附材料的性能。用于重金属废水处理的吸附材料按来源可分为天然吸附材料、合成吸附材料和生物吸附材料。综述了重金属吸附材料的研究进展, 分析了存在的问题与不足, 提出了发展趋势和方向。

关键词: 重金属; 吸附法; 天然吸附材料; 合成吸附材料; 生物吸附材料

中图分类号: X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)02-0100-09

Research Progress in Adsorption Materials for Heavy Metals

LIU Lihua, YANG Zhengchi, ZHAO Lu

(Hunan Province Key Laboratory of Controllable Preparation and Function Application of Fine Polymer,
Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Heavy metal is a type of hazardous pollutants to human beings because it is non-biodegradable, high toxic even at microscale, and easily accumulate in organisms, especially in human body, ultimately leading to cumulative poisoning. Heavy metal wastewater is one of the most serious pollution to the environment and the most harmful pollution to humans. Many heavy metal wastewater treatment methods have been developed so far, including chemical precipitation, ferrite method, ion exchange, membrane separation, electrochemical method, and adsorption. Among these methods, adsorption is widely applied in the treatment of heavy metals because of its simple operation, high efficiency, and low cost. The key to heavy metal wastewater treatment by adsorption is the performance of the adsorbent. According to the sources, the adsorption materials applied in the heavy metal wastewater treatment can be divided into natural adsorption material, synthetic adsorption material and biosorption material. In this paper, the research advances in adsorption materials for heavy metal are reviewed, the existing problems and deficiencies are analyzed, and the development trend and direction are put forward.

Key words: heavy metal; adsorption method; natural adsorption material; synthetic adsorption material; biosorption material

1 前 言

重金属一般指的是密度大于 5.0 g/cm^3 的金属, 约有 45 种, 一般都属于过渡元素, 原子序数在 24 以上, 不包

括放射性元素^[1]。典型的重金属有 Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cd, Hg, Cr, As, W, Mo, Au 和 Ag 等, 其中 Mn, Cu, Zn 等是生命活动所需要的微量元素, 但大部分重金属如 Hg, Pb, Cd 等并非生命活动所必需。所有重金属超过一定浓度都对人体有毒。Pb, Cd, Hg, Cr 和类金属 As 等对人、动植物和微生物具有显著的毒性, 被称为“五毒”。在重金属潜在毒性分类中, Hg, Cd, Pb 被划分为第一类的第一、二、四位。职业暴露或长期低水平接触重金属都会产生疾病, 影响巨大的重金属疾病有水俣病(Hg)、痛痛病(Cd)、乌脚病(As)等。

收稿日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378201); 湖南省教育厅科学研究重点项目(16A069)

第一作者: 刘立华, 男, 1969 年生, 教授, 硕士生导师, Email: llh213@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.02.04

由于一般重金属微量即可产生显著毒性效应,不能被微生物降解,且被生物体摄取后能在较高级的生物体内成千百倍地富集起来,并与生物高分子(如蛋白质、酶等)发生强烈相互作用而使它们失去活性,也可积累在某些器官中造成累积性中毒,是一类对人类危害极大的污染物^[2,3],重金属污染已成为全球性重大环境问题,重金属污染防治一直是国际环保界的难点和研究热点。由于重金属不能被微生物降解,对环境介质的污染具有隐蔽性、长期性和累积性等特点,至今尚未找到普适有效的治理方法。因此,迫切需要大力开展重金属污染治理技术及相关基础理论问题的研究以应对日益严重的重金属污染。

2 重金属废水处理方法

重金属废水是重金属迁移并造成污染的一种主要形式,是对环境污染最严重、对人类危害最大的工业废水之一^[4]。迄今国内外已研发了多种重金属废水处理方法,按作用原理可分为以下7类:①化学沉淀法,包括氢氧化物、硫化物和螯合絮凝法^[4];②铁氧体法,即使重金属离子与加入的铁盐在一定条件下生成难溶性的铁氧体沉淀而除去重金属;③离子交换法,常采用螯合树脂,大部分重金属离子采用阳离子交换树脂,对于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^- 等复杂阴离子则需用阴离子交换树脂;④膜分离,包括超滤、纳滤、反渗透和电渗析等。由于重金属离子本身很小,不能直接采用超滤,常采用加入表面活性剂或加入聚合物进行强化超滤;⑤浮选法,通过加入化学药剂与重金属离子结合形成悬浮颗粒、沉淀,再通过鼓空气使气泡粘附在颗粒上而从废水中浮出来,通常包括溶解空气浮选、沉淀浮选和离子浮选^[5];⑥电化学方法,主要包括电絮凝、电浮选和电沉积等3种方法;⑦吸附法,是利用具有较高比表面积的固体材料表面存在较高的剩余力场,或具有能与重金属离子发生配位等化学作用的活性基团,从而对废水中重金属离子产生较强的吸附作用而将重金属除去的方法^[3]。上述处理方法虽然都各有优点,但都存在一定的缺点^[4-6]:如氢氧化物和硫化物沉淀法处理的重金属废水难以达标,且产生的沉淀量大,遇酸重新溶解而造成二次污染,对含络合剂废水的处理效果更差;螯合絮凝法虽然处理效果较好,适于大规模重金属废水的处理,但重金属不能回收、螯合絮凝剂不能循环使用,成本相对较高;铁氧体法在形成铁氧体过程中需加热,能耗较高,污泥量大,不适于处理成分复杂的重金属废水;离子交换法只适于低浓度废水,且树脂交换容量有限,抗有机物污染和抗氧化性能较差,洗脱再生工艺繁琐,易产生难处理的高浓度洗脱液,造成“二次污染”;膜分离存在成本高、过程复

杂、膜污染和渗透通量低等问题;浮选法虽然对重金属离子选择性好,去除率高,但初始投资大,维护费和操作费用高;电化学方法处理具有快速、控制良好、基本不需要化学药剂、产生的污泥量少等优点,但投资大,电力消耗大,限制了它的推广应用。与其它方法比较,由于吸附法是利用具有高比表面积的固体材料对废水中重金属离子的吸附作用而将重金属除去的方法,适应于各种不同的重金属废水,特别是低浓度废水和废水的深度处理^[3],且其操作简单,成本相对较低,因此是一种经济、有效和最具推广应用价值的重金属废水处理方法^[6]。

3 重金属吸附材料的研究进展

采用吸附法处理重金属废水,其关键在于吸附材料的性能。重金属废水的处理效果主要取决于吸附剂的比表面积、孔的结构特征和表面上的功能基团。吸附剂的比表面积决定材料的表面能和剩余力场,对物理吸附起着决定性作用;孔的结构特征主要指孔的尺度及其分布、孔的形状和规整度等,是决定吸附选择性的一个重要因素,在无机吸附材料和碳质吸附材料中起重要作用;而表面的功能基团对通过化学和交换机理的吸附起着重要作用,决定吸附的效率、容量和选择性。因此,采用吸附法处理重金属废水最基本的和最主要的任务和目标是研发高效、使用寿命长、价廉的吸附材料。

目前,用于重金属处理的吸附材料按来源可分为天然吸附材料、合成吸附材料和生物吸附材料等几种类型。以下就迄今研发和使用的各种重金属吸附材料做一简要的概述。

3.1 天然吸附材料

按化学成分,天然吸附材料可分为天然无机吸附材料和天然有机吸附剂两种类型。此外,还有为克服天然吸附材料本身的缺陷,提高吸附性能,对天然吸附材料进行改性的改性天然吸附材料。

3.1.1 天然无机吸附材料

天然无机吸附材料主要为天然矿物及经过简单加工的产物。应用于重金属吸附的主要有坡缕石、海泡石、蛭石、黏土矿物、沸石、高岭土、膨润土、凹凸棒石和硅藻土等。报道的主要有微波扩孔蛭石吸附 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ^[7]、把沸石、高岭土和膨润土按66.67%、29.17%和4.16%的比例混合煅烧制成的吸附材料吸附 Pb^{2+} ^[8]、用凹凸棒石从酸性矿排水中吸附 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} ^[9]、采用主要由二氧化硅、氧化铝、氧化铁和氧化镁组成的天然黏土吸附剂吸附 Pb^{2+} ^[10]以及采用马拉蒂亚蛭石吸附 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Zn^{2+} ^[11]等。

3.1.2 天然有机吸附材料

天然有机吸附材料主要是农林业副产物及其加工过程产生的废弃物。应用于重金属吸附的主要有木纤维、玉米杆、稻壳、木屑、树皮和壳聚糖等。如用平均粒径为 0.25 mm 的米糠吸附 Cu^{2+} ^[12]、采用墨西哥柏木树皮吸附六价铬和三价铬^[13]、采用锯木屑吸附水溶液中的 Cu^{2+} ^[14] 等。壳聚糖是甲壳质经脱乙酰反应后得到的产物,由于分子中有多个活泼氨基,因此,对重金属有较强的配位能力,已在重金属的吸附中得到广泛应用^[15]。如将壳聚糖制成纳米壳聚糖和粒状壳聚糖用于 Zn^{2+} 的吸附^[16]、用脱乙酰度 90% 的壳聚糖同时吸附溶液中的重金属和阴离子^[17] 等。此外,还有利用牛粪堆肥吸附模拟酸性矿排放水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ^[18] 等。

3.1.3 改性天然吸附材料

上述纯天然吸附材料虽然来源广泛、易得、价廉且无毒,但由于本身结构上的局限和缺陷,一般对重金属离子的吸附容量较小,吸附效率低,选择性差,再生困难,易产生大量含重金属的废弃物而造成二次污染。为此,研究人员广泛开展了天然吸附材料的改性研究工作,克服了天然吸附材料的某些缺陷,提高了吸附性能,取得较好的进展。主要包括以下 4 个方面:① 将天然吸附材料通过物理或化学方法制备成新型吸附材料,如将桉树皮制备纳米多孔吸附材料用于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr^{6+} 的吸附^[19];② 添加或负载一些活性成分制成吸附材料,如在高岭土中添加 Ag-TiO₂ 制成改性陶瓷吸附材料用于 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附^[20],把氧化锰装载在沸石上^[21],在坡缕石上负载层状 Mg-Al 双氢氧化物^[22] 等;③ 利用天然吸附材料上的活性基团通过化学反应把功能基团或分子接枝到吸附材料上,如在淀粉、酶解淀粉和介孔淀粉上接枝二硫代甲酸基(DTC)制备淀粉吸附材料^[23]、在壳聚糖上接枝 N-苄基^[24]、用四乙氧基硅烷修饰结晶羧甲基木质素^[25]、在淀粉上接枝黄原酸盐和柠檬酸盐^[26] 等;④ 通过吸附、包覆等方式将功能基或分子负载在天然吸附材料上制成复合材料,以提高对重金属的吸附效果,如天然羟基磷灰石/壳聚糖复合材料^[27]、聚丙烯酰胺/凹凸棒石复合材料^[28] 等。显然,对天然吸附材料进行改性,在一定程度上克服了天然吸附材料本身的局限,增加了活性基团,提高了吸附效果,但大多数因受天然物质本身结构的限制,吸附能力和选择性等性能提高有限。

3.2 合成吸附材料

合成吸附材料主要是通过化学合成的方法设计合成自然界不存在的吸附材料。由于可以根据吸附对象的结构特点和性能来进行设计和合成,因此,合成吸附材料相比天然吸附材料具有结构与性能的可设计性,合成过

程的可控性,以及结构与性能上的可预期性,可以更好地满足吸附分离要求。按材料的结构和性质,可以分为碳质吸附剂、合成树脂、合成多孔材料和合成纳米材料等几种。

3.2.1 碳质吸附材料

碳质吸附材料主要包括活性炭、活性炭纤维、碳纳米管、石墨烯和有序碳材料等。由于活性炭表面是疏水性的,而 M^{n+} 在水中是溶剂化的,二者亲和性不强,且未经改性的活性炭表面功能基数量较少。因此,未经改性的活性炭对重金属离子的去除率都不高。为提高活性炭对重金属的吸附性能,需从提高比表面积、增加表面活性基团和改善活性炭孔道结构等方面进行改进。改进的途径主要有:① 开辟不同原料来源,采用先进的制备方法提高活性炭的比表面积,从而提高对重金属离子的吸附性能。如利用果核/壳^[29]、椰子壳^[30]、聚丙烯腈纤维^[31]和木质纤维素^[32] 等制备活性炭;② 对活性炭进行物理、化学改性以增加表面活性基团,提高对重金属的吸附性能,这是对活性炭进行改性的一种主要途径。通常采用酸处理方法来增加表面功能基团,如羧基、醌、羰基、内酯、羟基和羧酸酐等^[33],还有采用微波加热与硝酸氧化联合的方法^[34] 等;③ 通过负载活性物质,提高对重金属的吸附性能,如在椰子壳活性炭上负载 Mg^[35]、颗粒活性炭上负载钛酸钠纤维^[36] 等。

活性炭纤维是将某种含碳纤维经过高温活化使其表面产生纳米级的微孔而制成的材料,为纤维状,具有比表面积大、孔径适中、分布均匀、吸附速度快和杂质少等优点。目前,研发的重点在于开发不同的原料来源和提高性能方面,报道的主要有从木质素与聚丙烯腈共聚物制备活性炭纤维^[37]、以功能化碳纳米管强化木质素基活性炭纤维^[38] 和对活性炭纤维进行电化学氧化改性提高其对重金属的吸附性能^[39] 等。

碳纳米管是一种具有特殊结构的一维量子材料,主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管。碳纳米管中碳原子以 sp 杂化为主,同时六角型网格结构存在一定程度的弯曲,形成空间拓扑结构,在碳纳米管石墨烯片层外存在高度离域化的大 π 键。近年来,碳纳米管在重金属的吸附方面也引起了广泛的注意。除开发新的碳纳米管外,还有通过修饰、改性来提高对重金属的吸附性能,如磺化多壁碳纳米管^[40]、二硫代甲酸基功能化多壁碳纳米管^[41] 和聚多巴胺修饰的氨基化碳纳米管^[42] 等。

石墨烯(Graphene)是从石墨材料中剥离出来、由碳原子组成的只有一层原子厚度的二维晶体,由碳六元环组成二维周期蜂窝状点阵结构。由于石墨烯由疏水性的

碳原子组成,对溶剂化的重金属离子亲和性较弱,吸附性能较差,因此,用于重金属吸附的主要是经化学氧化增加含氧官能团的氧化石墨烯和经修饰改性的氧化石墨烯,如在氧化石墨烯表面披覆多巴胺^[43]、氨基功能化磁性石墨烯复合材料^[44]、2,2'-二氨基吡啶修饰氧化石墨烯^[45]和壳聚糖、巯基功能化氧化石墨烯^[46]等。

有序介孔碳材料是一种孔径在2~50 nm、孔道大小均匀、规则有序排列的一种介稳态碳晶体纳米结构材料,与传统多孔炭相比,其平均孔径小,孔道结构更集中,孔隙率高,孔径分布窄,而且在结构上具有短程即原子水平无序,长程即介观水平有序的特点。常单独或与其它活性物质复合或联用作催化剂或用于有机物的去除^[47],而作为重金属吸附材料的尚不多见。报道的主要有利用有序介孔碳吸附 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} ^[48],以氮元素功能化磁性介孔碳同时去除p-硝基酚和 Pb^{2+} ^[49]、以负载Fe的介孔碳吸附-还原 Cr^{6+} ^[50]和以含铁的介孔碳吸附As^[51]等。

综上所述,碳质吸附材料用于重金属的吸附普遍存在在吸附容量不够大,吸附效率不高,成本相对较高等问题。

3.2.2 合成树脂

用于吸附的合成树脂主要是由各类小分子单体通过聚合反应制备的不溶于溶剂的高分子材料,或在高分子材料上通过接枝、修饰等方式对原有材料进行功能化。这类材料可根据吸附的功能需要,通过分子设计和可控制备的方式获得所需要的材料,并可通过化学反应进一步功能化赋予吸附材料特殊的性能,因此,合成树脂吸附材料已成为该领域研究的热点,是重金属吸附材料最活跃的方向之一。目前,已研发的重金属吸附材料可分为以下3个方面:①合成重金属吸附树脂,如四唑功能化的聚丙烯腈吸附材料^[52]、用NaOH改性的柿子粉-酚醛树脂^[53]、超支化聚氨酯树脂^[54]和在聚丙烯腈上修饰二乙烯三胺^[55]等。为提高对重金属的吸附能力,在吸附材料上引入、修饰螯合基团是合成重金属吸附材料的主要发展方向。如在氨甲基聚苯乙烯的N原子上接上两个羧甲基制成螯合树脂^[56]、在多孔树脂上修饰席夫碱螯合基团^[57]等;②以对重金属具有较强作用的分子或基团对纤维材料进行功能化改性,如亚氨基二乙酸功能化聚乙烯醇-co-聚乙烯纳米纤维膜^[58]、磷酸化聚丙烯腈纳米纤维^[59]等;③将具有网状交联结构的水溶性高分子与水制成水凝胶,形成能保持一定形状的高分子网络体,用于重金属吸附,如交联N-乙吡咯烷酮-衣康酸水凝胶^[60]、离子印迹复合水凝胶^[61]和壳聚糖-聚(5-丙烯酸酯-2-甲基-1-丙磺酸-co-丙烯酸)水凝胶^[62]等。合成树脂吸附材料除

了通过离子交换和孔径匹配性机理吸附物质外,还可通过螯合、阳离子与阴离子间的电荷相互作用、化学键合、范德华力、偶极-偶极相互作用和氢键等作用吸附重金属离子,是无机吸附材料不可比拟的。

单一吸附材料通常只对某些离子有较好的吸附性能,而实际废水成分复杂,采用单一吸附材料难以达到预期目的。因此,研究人员采用以某一类型吸附材料为母体,将其它吸附材料与其结合制备出复合吸附材料,来提高材料的吸附活性、应用范围和适应性。如将纳米铁氧化物复合到树脂上制成几种新型纳米复合材料^[63],将聚乙烯亚胺(PEI)接枝到磁性多孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料上^[64],提高了对重金属离子的吸附性能。

3.2.3 合成多孔材料

多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的材料,孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。由于材料存在许多孔洞,使其具有较高的比表面积,并且空洞的边界存在较强的剩余力场,使得多孔材料还具有较高的比表面能,对周围物质具有较强的吸附能力。因此,多孔材料同样对重金属也表现出明显的吸附作用。目前,用于重金属吸附的新型多孔吸附材料不断涌现,如介孔硅酸铝^[65]、氨丙基功能化介孔 $\delta\text{-MnO}_2$ ^[66]、介孔磁性氧化铁@碳包覆材料^[67]、多孔纳米钛酸钙微球^[68]和多孔硅酸钙^[6,69]等。对单一成分多孔材料的研究相对较少,更多的是通过功能修饰、与其它组分复合或杂化制成复合材料^[70,71],以便更好地发挥不同成分材料的优点,以产生协同效应。

由于有序多孔材料具有高比表面积、规则且可调的孔径、大的孔容积和稳定而连通的框架结构,以及便于修饰和功能化的活性孔隙表面^[72],对被处理对象的尺寸和形状具有良好的选择性,并具有较高的透过性,因此,有序多孔材料在重金属吸附中引起了高度重视。通过对有序多孔材料的结构和功能设计可望制备出对重金属离子吸附能力强、吸附动力学和选择性优良、再生性能好的高效吸附材料。设计合成新型高效多孔吸附材料,必须具有以下特点:①具有规则排列、大小可调的敞开式孔道结构及高的比表面积和大的孔容积;②材料表面含有丰富的对重金属离子具有较强作用的功能基团,对重金属离子具有良好的选择性、吸附动力学和大的吸附容量;③易于脱附再生,循环稳定性好,使用寿命长。已报道的用于重金属离子吸附的有序多孔材料主要有介孔磷酸铝^[73]、大孔磷酸钛^[74]、介孔二氧化硅^[75]、介孔有机硅^[76]、结构规整的二氧化硅纳米管^[77]、有序排列的 Co_3O_4 微片^[78]和二氧化钛修饰的二氧化硅柱撑黏土有序层状介孔材料^[79]等,以介孔二氧化硅及其改性多孔材

料^[75,80]研究最多。

目前,研发的有序多孔材料制备方法主要有发泡法、模板法和冰模板-冷冻干燥法等方法^[73,81-83]。发泡法是在目标多孔材料的原材料中添加发泡剂或通过减压等方法在体系中产生大量气泡达到成孔的目的^[81]。这种方法制备的孔结构不可控,很难获得符合设计要求的具有功能应用潜力的有序多孔材料。模板法是利用具有特定微观有序的材料作为模板,在有序结构合适的空隙部分填充目标产物的原料,待产物的骨架成形后,通过高温处理或其它方法去除模板,形成有序多孔材料^[82,83]。这种方法制备工艺过程简单,产物中的孔形状、结构和形态易于控制,但适宜的模板的选择、设计和制备仍很费周章。冰模板-冷冻干燥法是利用深度冷冻的溶剂真空升华的相分离原理来制备多孔支架的一种方法^[84,85],制备的多孔材料孔道连通性好,利于溶液的流动,但多孔材料的制备效率较低,能耗较高。以上多孔材料制备方法的共同特点是:①制备材料必须有主辅成分,且辅料成分要精心选择;②辅料成分既要和主料成分相连,又要与外界相通,以便清除;③需通过适宜方法移除辅料成分后,在主材料上留下小孔而获得多孔材料。因此,制备过程一般较复杂且昂贵。以剑桥大学卡文迪许实验室的 Sivaniah 为首的研究小组^[86]开发出一种名为“共渗透振动”(Collective Osmotic Shock, COS)的新方法来制造多孔纳米材料,其基本原理是:辅料成分完全被包入主料中形成阵列,将材料浸入一定溶剂中,利用溶剂的渗透力使辅料周围充斥着溶剂,产生了一系列微小爆裂,由此和外界连通而释放出被包在其中的辅料成分,给主材料打出许多小孔。但目前应用此方法制备有序多孔材料的报道却很少。

3.2.4 合成纳米材料

纳米材料是结构单元尺寸 $< 100\text{ nm}$ 的物质,介于微观的原子、分子和典型宏观物质的过渡区域。按照纳米材料的形状可分为纳米颗粒、纳米管和纳米纤维等类型。纳米颗粒主要以金属氧化物为主^[87],如纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒^[88]、纳米晶二氧化钛^[89]、纳米氧化镁^[90]、 ZnO 纳米颗粒^[91]和裸露 TiO_2 纳米粒^[92]等。此外,还有其它纳米颗粒吸附材料,如羟基磷灰石钙纳米晶^[93]和 SnS_2 纳米材料^[94]等。纳米管主要有碳纳米管和多臂碳纳米管^[95,96]、磁赤铁矿纳米管^[97]和磁性纤蛇纹石纳米管^[98]等。纳米纤维材料是直径为纳米级别的超细纤维,由于具有极大的比表面积和较高的表面积-体积比而表现出特殊小尺寸效应和超分子排列效果,因此,在重金属吸附中的研究和应用日益广泛,如季铵化纤维素纳米纤维^[99]、静电纺丝 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维^[100]和钛酸钠纳米

纤维^[36]等。按组成成分和各组分融合程度,纳米材料又可分为单一成分纳米材料、纳米复合材料和纳米杂化材料。纳米复合材料是两种或两种以上不同性质的材料通过物理和化学方法,在宏观上组成具有新性能的材料,可达到取长补短、产生协同效应的目的,材料的综合性能优于原组成材料,如 Fe_3O_4 /环糊精聚合物纳米复合材料^[101]、PAMAM/CNT 纳米复合材料^[102]、氧化石墨烯-水化二氧化锰^[103]和 Fe_3O_4 /蒙脱土^[104]等。纳米杂化材料是两种及以上不同种类有机、无机和金属材料在原子、分子水平上复合,内部较均匀,因而显示出新的性能和功能,如 $\text{ZnCl}_2\text{-MCM-41}$ 杂化材料^[105]和红细胞样血清蛋白/ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 杂化颗粒^[106]。此外,为提高纳米材料吸附重金属后的分离性能,常将材料制成纳米磁性材料,报道的主要有聚罗丹宁包覆磁性纳米颗粒^[107]、壳聚糖包覆磁性纳米颗粒^[108]和氨基功能化磁性纳米材料^[109]等。

纳米材料具有高比表面积、表面能和丰富的表面活性基团,对重金属一般都有较高的吸附能力,但纳米吸附材料制备工艺较复杂,规模化制备难度较大,成本较高,尤其是其回收循环使用和对环境的安全风险是需要特别关注的。因此,研发制备工艺简单、高效、价廉、再生容易、使用寿命长且安全的纳米吸附材料是需要努力发展的方向。

3.3 生物吸附材料

生物吸附法的最初定义是由 Shumate 和 Strandberg 提出的“生物吸附是一种可能发生在金属/放射性核素与生物种胞内物质间非直接的物理-化学作用”^[110]。随着研究的深入与拓展,生物吸附不再局限于金属与生物体胞内物质的作用,而拓展为利用生物体的组成成分及其衍生物和提取物,如细菌、真菌、酵母、藻类及一些细胞提取物等对水中重金属离子的吸附作用^[108,111],达到去除重金属离子的目的。细菌尺寸小、普遍存在、对环境适应能力强,一些细菌对重金属有较强的吸收、吸附能力,可用于重金属的吸附,主要包括枯草杆菌、芽孢杆菌、假单胞菌等^[111-113]。不同的细菌种类、不同类型的重金属离子,生物吸附容量一般从几到几百 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,差别较大。真菌易于生长、产量高、较容易进行基因操作和改造,在重金属生物吸附中应用较多,人们关注较多的真菌主要是丝状真菌^[114,115]。酵母菌广泛用于食品和酿造工业,容易利用不复杂的发酵技术在廉价的生长基质上培养,因此,酵母菌在重金属生物吸附领域获得较为广泛的研究与应用^[116],主要包括啤酒酵母、假丝酵母和产朊酵母等。此外,还有霉菌^[117]、藻类^[118]和菇类^[119]等,特别是工业化大规模生产产生的生物废弃物,如废水处理厂的活性污泥引起研究者的重视^[120]。

与其它吸附方法比较, 生物吸附法具有处理效率较高、投资少、运行费用低、二次污染少等优点, 适于处理大体积低浓度重金属废水, 甚至降低到 ppb 级水平。除生物质外, 利用微生物吸附重金属普遍存在以下 4 方面的问题: ① 微生物对重金属具有选择性, 很难找到一种对多种重金属离子普适的微生物; ② 菌种选育比较耗时; ③ 吸附容量和选择性不够高, 价格不够低廉, 难以用于实际的水处理工程; ④ 对生物吸附机理以及多组分重金属离子的同时吸附过程认识不足。因此, 阻碍了生物吸附法的发展和推广应用^[111,115]。

4 结 语

综上所述, 针对重金属吸附虽然已研发了许多吸附材料, 但都存在一些缺点和局限性, 主要表现在以下几个方面:

(1) 有些吸附材料的吸附容量不大, 处理水难以达标;

(2) 有些吸附材料的吸附速度偏慢, 吸附时间较长;

(3) 有些吸附选择性差, 难以实现多种离子的分离;

(4) 洗脱再生性能差, 重金属难以回收, 易产生含有重金属的固体废弃物而造成严重的二次污染, 如天然吸附材料;

(5) 吸附材料的稳定性欠佳, 在吸附过程中本身易发生破坏或改变, 难以回用, 使用寿命短;

(6) 有些吸附材料制备工艺较复杂, 制造成本偏高, 难以规模化生产, 加上难以回收利用, 致使处理成本偏高, 推广应用难度大;

(7) 适应性差, 使用条件苛刻, 如一些生物吸附材料。

因此, 上述吸附材料虽在实验室小规模应用取得了较好效果, 但离实际工业化应用尚存在较大距离, 仍有许多问题需要解决。研发具有实用性的重金属吸附材料, 须着重从以下几个方面去开展:

(1) 加强吸附材料的结构和性能方面的设计, 设计合成的材料具有优良结构、高比表面积和丰富的表面基团, 提高对重金属的吸附性能;

(2) 针对不同重金属离子的特点, 设计合成具有优良的选择性和专性吸附的吸附材料, 以达到选择性吸附, 实现不同重金属离子的分离;

(3) 设计合成具有优良动力学特性和较高的化学及热稳定性的吸附材料, 以实现快速吸附, 保证吸附材料在吸附过程中的数量和性质;

(4) 提高吸附材料的硬度和机械强度以减小其在吸附过程中磨损和破碎, 延长使用寿命;

(5) 原料易得, 制备工艺较简单, 操作控制容易, 易于实现规模化生产, 产品成本较低;

(6) 洗脱再生容易, 循环使用寿命长, 降低处理成本;

(7) 吸附材料和吸附重金属回收利用容易, 产生的二次污染少;

(8) 加强吸附过程的基础理论研究, 探明吸附材料对重金属的吸附热力学和动力学特征, 以及吸附作用机制, 为新型高效重金属吸附材料的设计、合成、改进与应用提供理论基础和技术支撑。

总之, 通过对重金属吸附材料的深入研究与开发, 必须解决目前吸附法普遍存在的重金属不能回收、吸附材料不能回用和使用寿命短, 吸附过程缺乏可设计性和可控性, 不能按照人们的要求来吸附分离重金属等问题, 促进吸附法在重金属废水处理中的推广应用, 从而实现重金属废水的高效处理。

参考文献 References

- [1] Srivastava N K, Majumder C B. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2008, 151(1): 1–8.
- [2] Liu L H, Li Y H, Liu X, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [J], 2014, 118: 765–775.
- [3] O'Connell D W, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. *Bioresource Technology* [J], 2008, 99(15): 6709–6724.
- [4] Liu L H, Wu J, Li X, et al. *Separation and Purification Technology* [J], 2013, 103: 92–100.
- [5] Fu F L, Wang Q. *Journal of Environmental Management* [J], 2011, 92(3): 407–418.
- [6] Liu L H, Li T, Yang G G, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [J], 2017, 5(6): 6201–6215.
- [7] Lee T. *Water, Air, & Soil Pollution* [J], 2012, 223(6): 3399–3408.
- [8] Salem A, Sene R A. *Chemical Engineering Journal* [J], 2011, 174(2–3): 619–628.
- [9] Falayi T, Ntuli F. *Korean Journal of Chemical Engineering* [J], 2015, 32(4): 707–716.
- [10] Sdiri A, Khairy M, Bouaziz S, et al. *Applied Clay Science* [J], 2016, 126: 89–97.
- [11] Sis H, Uysal T. *Applied Clay Science* [J], 2014, 95: 1–8.
- [12] Abd Elhafez S E, Hamad H A, Zaatout A A, et al. *Environmental Science and Pollution Research* [J], 2017, 24(2): 1397–1415.
- [13] Netzahuatl – Muñoz A R, Guillén – Jiménez F D M, Chávez – Gómez B, et al. *Water, Air, & Soil Pollution* [J], 2012, 223(2): 625–641.

- [14] Larous S, Meniai AH. *Energy Procedia*[J], 2012, 18: 915–923.
- [15] Wan Ngah W S, Teong L C, Hanafiah M A K M. *Carbohydrate Polymers*[J], 2011, 83(4): 1446–1456.
- [16] Seyedmohammadi J, Motavassel M, Maddahi M H, et al. *Model Earth System Environment*[J], 2016, 2: 165.
- [17] Mende M, Schwarz D, Steinbach C, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2016, 510: 275–282.
- [18] Zhang M L. *Chemical Engineering Journal* [J], 2011, 172(1): 361–368.
- [19] Maheshwari U, Mathesan B, Gupta S. *Process Safety and Environmental Protection*[J], 2015, 98: 198–210.
- [20] Ajenifuja E, Ajao J A, Ajayi E O B. *Applied Water Science*[J], 2017, 7(7): 3793–3801.
- [21] Kim DG, Nhung T T, Ko SO. *KSCE Journal of Civil Engineering*[J], 2016, 20(6): 2189–2196.
- [22] Yang F C, Sun S Q, Chen X Q, et al. *Applied Clay Science*[J], 2016, 123: 134–144.
- [23] Xiang B, Fan W, Yi X W, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2016, 136: 30–37.
- [24] Kyzas G Z, Kostoglou M, Lazaridis N K, et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 244–245: 29–38.
- [25] Shweta K, Jha H. *Bioresource Bioprocess*[J], 2016, 3(1): 31.
- [26] Ma X, Liu X, Anderson D P, et al. *Food Chemistry*[J], 2015, 181: 133–139.
- [27] Bazargan –Lari R, Zafarani H R, Bahrololoom M E, et al. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2014, 45(4): 1642–1648.
- [28] Zhou S Y, Xue A L, Zhao Y J, et al. *Desalination*[J], 2011, 270(1–3): 269–274.
- [29] Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J, et al. *Environmental Science and Pollution Research*[J], 2016, 23(16): 15801–15806.
- [30] Paranavithana N, Kawamoto K, Inoue Y, et al. *Environmental Earth Science*[J], 2016, 75(6): 484.
- [31] Zaini M A A, Amano Y, Machida M. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2010, 180(1–3): 552–560.
- [32] Largitte L, Brudey T, Tant T, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2016, 219: 265–275.
- [33] Yin C Y, Aroua M K, Daud W M A W. *Separation and Purification Technology*[J], 2007, 52(3): 403–415.
- [34] Yao S H, Zhang J J, Shen D K, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2016, 463: 118–127.
- [35] Yanagisawa H, Matsumoto Y, Machida M. *Applied Surface Science* [J], 2010, 256(6): 1619–1623.
- [36] Sountharajah D P, Loganathan P, Kandasamy J, et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2015, 287: 306–316.
- [37] Maradur S P, Kim C H, Kim S Y, et al. *Synthetic Metals*[J], 2012, 162(5–6): 453–459.
- [38] Wang S C, Zhou Z, Xiang H X, et al. *Composites Science and Technology*[J], 2016, 128: 116–122.
- [39] Park S J, Kim Y M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 391(1–2): 121–123.
- [40] Ge Y Y, Li Z L, Xiao D, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2014, 20(4): 1765–1771.
- [41] Li Q, Yu J G, Zhou F, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2015, 482: 306–314.
- [42] Zhang X Y, Huang Q, Liu M Y, et al. *Applied Surface Science*[J], 2015, 343: 19–27.
- [43] Dong Z H, Zhang F, Wang D, et al. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2015, 224: 88–93.
- [44] Guo X Y, Du B, Wei Q, et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2014, 278: 211–220.
- [45] Zare –Dorabei R, Ferdowsi S M, Barzin A, et al. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2016, 32: 265–276.
- [46] Li X Y, Zhou H H, Wu W Q, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 448: 389–397.
- [47] Zhao G, Zhao T S, Xu J B, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(5): 3325–3334.
- [48] Barczak M, Michalak –Zwierz K, Gdula K, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2015, 211: 162–173.
- [49] Zhou Y Y, Liu X C, Tang L, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2017, 333: 80–87.
- [50] Tang L, Yang G D, Zeng G M, et al. *Chemical Engineering Journal* [J], 2014, 239: 114–122.
- [51] Gu Z M, Deng B L, Yang J. *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2007, 102(1–3): 265–273.
- [52] Yan S H, Zhao M, Lei G H, et al. *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2012, 125(1): 382–389.
- [53] Xie F, Fan R Y, Yi Q P, et al. *Procedia Environmental Sciences*[J], 2016, 31: 817–826.
- [54] Kalaivani S S, Muthukrishnaraj A, Sivanesan S, et al. *Process Safety and Environmental Protection*[J], 2016, 104(Part A): 11–23.
- [55] Kiani G R, Sheikhloie H, Arsalani N. *Desalination*[J], 2011, 269(1–3): 266–270.
- [56] Liu F Q, Li L J, Ling P P, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2011, 173(1): 106–114.
- [57] Ceglowski M, Schroeder G. *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 263: 402–411.
- [58] Lu Y, Wu Z H, Li M F, et al. *Reactive & Functional Polymers*[J], 2014, 82: 98–102.
- [59] Zhao R, Li X, Sun B L, et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 268: 290–299.
- [60] Evren M, Acar I, Güçlü K, et al. *The Canadian Journal of Chemical*

- Engineering*[J], 2014, 92(1): 52–59.
- [61] Wang J J, Li J. *Polymer Bulletin*[J], 2015, 72(9): 2143–2155.
- [62] Yu J, Zheng J D, Lu Q F, et al. *Iranian Polymer Journal*[J], 2016, 25(12): 1009–1019.
- [63] Jiang W, Chen X B, Niu Y J, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2012, 243: 319–325.
- [64] Pang Y, Zeng G M, Tang L, et al. *Desalination*[J], 2011, 281: 278–284.
- [65] Sepehrian H, Ahmadi S J, Waqif–Husain S, et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2010, 176(1–3): 252–256.
- [66] Zhang H, Xu M, Wang H J, et al. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*[J], 2013, 435: 78–84.
- [67] Wu Z, Webley P A, Zhao D. *Advanced Materials*[J], 2012, 24(4): 485–491.
- [68] Zhang D, Zhang C L, Zhou P. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2011, 186: 971–977.
- [69] Liu Lihua (刘立华), Yang Ganggang (杨刚刚), Wang Yifeng (王易峰), et al. *Environmental Chemistry* (环境化学) [J], 2016, 35(9): 1943–1951.
- [70] Habiba U, Afifi A M, Salleh A, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2017, 322(Part A): 182–194.
- [71] Ke F, Jiang J, Li Y Z, et al. *Applied Surface Science*[J], 2017, 413: 266–274.
- [72] Wu Z X, Zhao D Y. *Chemical Communications*[J], 2011, 47(12): 3332–3338.
- [73] Jia Y J, Zhang Y J, Wang R W, et al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*[J], 2012, 51(38): 12266–12273.
- [74] Ma T Y, Zhang X J, Shao G S, et al. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2008, 112(8): 3090–3096.
- [75] Shahbazi A, Younesi H, Badii A. *Chemical Engineering Journal*[J], 2011, 168(2): 505–518.
- [76] He R, Wang Z H, Tan L, et al. *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2018, 257: 212–221.
- [77] Wang P, Du M L, Zhu H, et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2015, 286: 533–544.
- [78] Liu Z G, Chen X, Liu J H, et al. *Electrochemistry Communications* [J], 2013, 30: 59–62.
- [79] Mao H H, Zhu K N, Li B S, et al. *Applied Surface Science*[J], 2014, 292: 1009–1019.
- [80] McManamon C, Burke A M, Holmes J D, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2012, 369(1): 330–337.
- [81] Vila M, Sánchez–Salcedo S, Cicuéndez M, et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2011, 192(1): 71–77.
- [82] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*[J], 1992, 359: 710–712.
- [83] Wu N, Wei H H, Zhang L Z. *Environmental Science and Technology* [J], 2012, 46(1): 419–425.
- [84] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. *Acta Materialia* [J], 2007, 55(6): 1965–1974.
- [85] Deville S, Saiz E, Nalla R K, et al. *Science*[J], 2006, 311(5760): 515–518.
- [86] Zavala–Rivera P, Channon K, Nguyen V, et al. *Nature Materials* [J], 2012, 11(1): 53–57.
- [87] Hua M, Zhang S J, Pan B C, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2012, 211–212: 317–331.
- [88] Tabesh S, Davar F, Loghman–Estarki M R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 730: 441–449.
- [89] Rashidi F, Sarabi R S, Ghasemi Z, et al. *Superlattices and Microstructures*[J], 2010, 48(6): 577–591.
- [90] Madzokere T C, Karthigeyan A. *Materials Today: Proceedings* [J], 2017, 4(1): 9–18.
- [91] Salem I A, Salem M A, El–Ghobashy M A. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2017, 248: 527–538.
- [92] Yang W W, Li Y, Miao A J, et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*[J], 2012, 85: 44–51.
- [93] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. *Journal of Saudi Chemical Society*[J], 2011, 15(2): 105–112.
- [94] Zhang G M, Du X D, Wang Y C, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2017, 64: 77–84.
- [95] Ihsanullah, Abbas A, Al–Amer A M, et al. *Separation and Purification Technology*[J], 2016, 157: 141–161.
- [96] Salam M A, Al–Zhrani G, Kosa S A. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2014, 20(2): 572–580.
- [97] Roy A, Bhattacharya J. *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 211–212: 493–500.
- [98] Yu S M, Zhai L, Wang Y J, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2015, 3(2): 752–762.
- [99] He X, Cheng L, Wang Y R, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2014, 111: 683–687.
- [100] Mahapatra A, Mishra B G, Hota G. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2013, 258–259: 116–123.
- [101] Badruddoza A Z M, Shawon Z B Z, Daniel T W J, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2013, 91(1): 322–332.
- [102] Hayati B, Maleki A, Najafi F, et al. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2016, 224(Part A): 1032–1040.
- [103] Wana S, Hea F, Wua J, et al. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2016, 314: 32–40.
- [104] Kalantari K, Ahmad M B, Masoumi H R F, et al. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2015, 49: 192–198.
- [105] Raji F, Pakizeh M. *Applied Surface Science*[J], 2013, 282: 415–424.
- [106] Zhang B L, Li P T, Zhang H P, et al. *Applied Surface Science*[J], 2016, 366: 328–338.

- [107] Song J, Kong H, Jang J. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2011, 359(2): 505–511.
- [108] Neeraj G, Krishnan S, Kumar P S, et al. *Journal of Molecular Liquids* [J], 2016, 214: 335–346.
- [109] Huang S H, Chen D H. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 163(1): 174–179.
- [110] Kapoor A, Viraraghavan T. *Bioresource Technology*[J], 1995, 53(3): 195–206.
- [111] Wang Jianlong (王建龙), Chen Can(陈灿). *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报)[J], 2010, 30(4): 673–701.
- [112] Vijayaraghavan K, Yun Y S. *Biotechnology Advances*[J], 2008, 26(3): 266–291.
- [113] Prithviraj D, Deboleena K, Neelu N, et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*[J], 2014, 107: 260–268.
- [114] Veit M T, Tavares C R G, Gomes –da –Costa S M, et al. *Process Biochemistry*[J], 2005, 40(10): 3303–3308.
- [115] Dhankhar R, Hooda A. *Environmental Technology*[J], 2011, 32(5): 467–491.
- [116] Cojocaru C, Diaconu M, Cretescu I, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2009, 335(1–3): 181–188.
- [117] Javanbakht V, Zilouei H, Karimi K. *International Biodeterioration & Biodegradation*[J], 2011, 65(2): 294–300.
- [118] Shang Y X, Yu X F, Romero –González M E. *Algal Research*[J], 2015, 12: 258–261.
- [119] Kariuki Z, Kiptoo J, Onyancha D. *South African Journal of Chemical Engineering*[J], 2017, 23: 62–70.
- [120] Ramteke L P, Gogate P R. *Separation and Purification Technology* [J], 2016, 163: 215–227.

(编辑 吴琛)