

Zhiwu Yitai Jiegou FeC
Fuhe Cailiao de Zhibei
jiqi Xifu Shuizhong
Ge Shen Lin de Jizhi Yanjiu

朱宗强 朱义年 / 著

植物遗态结构 复合材料的制备 及其吸附水中铬 砷磷的机制研究 Fe/C

中国环境出版集团

植物遗态结构 Fe/C 复合材料的制备 及其吸附水中铬、砷、磷的机制研究

朱宗强 朱义年 著

中国环境出版集团·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

植物遗态结构 Fe/C 复合材料的制备及其吸附水中铬、砷、磷的机制研究/朱宗强, 朱义年著. —北京: 中国环境出版集团, 2019.3

ISBN 978-7-5111-3939-9

I. ①植… II. ①朱…②朱… III. ①复合材料—水污染物—吸附—研究 IV. ①TB383②X52

—中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 056390 号

出 版 人 武德凯
责任编辑 殷玉婷
责任校对 任 丽
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版集团
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2019 年 3 月第 1 版
印 次 2019 年 3 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 11.5
字 数 190 千字
定 价 50.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

随着我国经济的快速发展，每年都有大量来自采矿、冶金、机械加工、表面处理等行业含重金属的工业废水排放到环境中；同时，畜牧业、工业原料的生产及人们日常生活均产生大量的含磷废水并排入水体。含重金属和含磷废水常见处理方法有吸附法、离子交换法、膜分离法、生物絮凝法和植物修复法等。其中吸附法因其成本低、效率高，以及材料可循环利用等优点为广大学者所青睐，国内外的研究者正致力于寻找各种天然、廉价、高效的吸附材料。

遗态材料是在生物经过亿万年的进化演变而形成的完美独特结构基础上，通过人工方法进一步修饰，制备出既保留原始的精细分级结构，又具有人为附加新特性和功能的吸附材料。

毛竹是我国栽培面积最大的竹种，2017年全国产量达16.1亿根，占全国竹子产量的59.2%；桉树为广西最大木材来源树种，为世界三大速生树种之一。这两种原料均为制浆造纸产业常用原料，因其自身具有不同尺度范围的有序多孔特殊解剖结构、发达的微孔构造和较大比表面积，常被用于制备吸附材料。

本书利用毛竹、桉木为植物模板，通过人工控制制备了两种植物遗态 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料（毛竹模板材料，PBGC-Fe/C-B；桉木模板材料，PBGC-Fe/C-E），选择Cr(VI)、As(V)和P(V)等为目标污染物，从材

料制备、吸附影响实验、吸附前后液相和固相表征等方面探讨材料对目标污染物的吸附机制。

本书的编写得到了秦辉、韦文慧、谢丽唯、戴柳琴等硕士的帮助。本书的工作得到了张学洪教授、王敦球教授、曾鸿鹄教授的指导；得到了李艳红研究员、梁美娜研究员、闫志为教授、梁延鹏高级实验师、张萍高级实验师、黄月群高级实验师、宋颖高级工程师、刘辉利副教授、李恺实验师、唐沈工程师、朱红祥教授、宋雪萍副教授和刘新亮博士的支持。本工作研究和本书写作过程中，参考了大量国内外有关文献并在书中引用，在此向这些文献的作者表示感谢。

本书的出版得到了国家自然科学基金青年项目、广西自然科学基金、广西环境污染控制理论与技术重点实验室、广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心、广西院士工作站能力建设项目的资助，在此一并深致谢意。

桂林理工大学 环境科学与工程学院

李东强 宋义年

2019年3月于屏风山下

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 水环境中铬、砷、磷的性质和危害	2
1.3 水环境中铬、砷、磷的处理方法	3
1.4 植物模板吸附材料的国内外研究进展	8
1.5 吸附机理研究现状	11
1.6 本书的研究意义、目的和内容	16
第 2 章 实验材料与方法	19
2.1 实验材料与试剂	19
2.2 PBGC-Fe/C 的制备与表征	21
2.3 PBGC-Fe/C 吸附过程的影响因素研究	24
2.4 PBGC-Fe/C 的吸附机理研究	26
2.5 分析方法	28
第 3 章 PBGC-Fe/C 的制备及表征	31
3.1 PBGC-Fe/C 的制备	31
3.2 PBGC-Fe/C 的表征	35
3.3 本章小结	47

第 4 章	PBGC-Fe/C 对水中铬、砷、磷吸附的影响因素研究	49
4.1	PBGC-Fe/C 对水中 Cr (VI) 吸附的影响因素	49
4.2	PBGC-Fe/C 对水中 As (V) 吸附的影响因素	61
4.3	PBGC-Fe/C 对水中 P (V) 吸附的影响因素	75
4.4	本章小结	88
第 5 章	PBGC-Fe/C 对水中铬、砷、磷吸附的机理分析	90
5.1	吸附等温线及热力学特性研究	90
5.2	吸附动力学模型分析	106
5.3	反应溶液体系中目标组分存在形态分析	124
5.4	固相表征分析与吸附过程研究	130
5.5	吸附历程分析	155
5.6	本章小结	157
第 6 章	结论与展望	160
6.1	结论	160
6.2	创新点	164
6.3	展望	165
参考文献		166

第1章 绪论

1.1 引言

随着我国经济的快速发展,每年都有大量来自采矿、冶金、机械加工、表面处理等行业含重金属的工业废水排放至环境中。重金属污染物难以自然降解,在环境中会逐步被积累,富集到一定程度后会对生物产生严重危害,并通过食物链、饮水、呼吸等途径进入人体,转移至某些器官并富集起来,造成慢性中毒,严重危害人体健康^[1,2]。同时,畜牧业、洗涤剂 and 农业肥料的生产,山林耕地施肥的肥料流失和人们的日常生活中均产生大量含磷废水。磷是水体富营养化的关键营养物质之一,含磷废水排入水体会导致“水华”和“赤潮”,造成环境水体灾害性的生态异常^[3]。近年来,含重金属废水和含磷废水的危害越来越受到人们的重视,因此,人们也探索出多种有效的治理途径。对于这两类废水,目前常见的治理方法包括物理化学处理法和生物处理法两大类,如吸附法、离子交换法、膜分离法、植物修复法和生物絮凝法等^[1]。传统的物理化学处理法处理成本高且效果不稳定,要从根本上消除重金属和富营养化元素的危害,除了实施清洁生产从源头上对其使用和排放进行遏制外,发展新型天然吸附剂和重金属捕集剂对其进行治理,发挥它们成本低、效率高的优势,已成为一种有效的途径。目前国内外的研究者致力于寻找各种天然、廉价、高效的吸附材料。

遗态材料(Morph-Genetic Materials)是材料研究领域里的一个新概念,最初是由日本的冈部敏弘博士等开发出来的,也有“木质陶瓷”(Wood Ceramics)或“生态陶瓷”(Eco-Ceramics)之称。遗态材料“师法自然”,即是在自然界生物经过亿万年的进化演变而形成“多层次、多维、多结构”的完美独特结构及优异性

能的基础上,通过人工方法对其结构组分进行进一步修饰,制备出既保留自然界生物原始的精细分级结构,又人为附加新特性和功能的吸附材料^[4-7]。选择合适的植物材料为模板,通过特殊活化和炭化处理即可制造出具有高吸附性能的多孔遗态材料。近年来,植物多孔遗态材料在净化水质、居住环境的改善和电磁波辐射的防护等环境保护领域已经得到了应用^[8-10]。

1.2 水环境中铬、砷、磷的性质和危害

1.2.1 铬

铬是一种危害性极大的环境污染物,常以 Cr(VI) 和 Cr(III) 的形式存在,六价铬主要以铬酸盐(CrO_4^{2-})和重铬酸盐($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)离子形式溶于水中。对于人类而言,Cr(VI) 会干扰人体内的氧化、还原和水解过程,使血红蛋白向高铁血红蛋白转变,其毒性比 Cr(III) 大 100 倍^[11]。世界各国普遍把 Cr(VI) 列为优先防控污染物。我国批复的首个“十二五”专项规划《重金属污染综合防治“十二五”规划》将铬作为重点防控的 5 个元素之一^[12]。同时,铬也是广泛使用的工业原料。电镀、皮革加工及蛇纹石的开采和冶炼都会造成铬污染。美国环保超级基金(Superfund)支持的污染修复项目中,铬污染的普遍性在重金属污染物中排在第二位。我国是世界铬盐生产大国,仅每年排放的铬渣就超过 35 万 t,给土壤和水体的环境安全造成严重威胁。譬如,2011 年发生在我国云南曲靖的铬渣污染事件造成了大面积的水体污染,严重威胁到当地居民的身体健康和饮水安全。因此,水体铬污染不仅是亟待解决的环境问题,也关系到公众健康的社会安全问题。

1.2.2 砷

砷是一种对动物和大多数植物都有剧毒的类金属物质^[13],一般以亚砷酸盐(AsO_3^{3-})和砷酸盐(AsO_4^{3-})两种形式存在^[14]。美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构将其确定为第一类致癌物质。砷在水环境中存在三价和五价两种价态,As(III) 的毒性强于 As(V),对其的处理是一个全球性的科学难题^[11]。砷对人体的危害主要表现在引起皮肤病变、神经、消化和心血管系统障碍,且毒性

有积累作用,破坏人体细胞的代谢系统。据报道,皮肤癌、膀胱癌及血管疾病等多种重疾均与砷暴露有关^[15]。自然界的砷主要来自火山活动、岩石风化及森林火灾等^[16]。人类生产生活过程中砷的释放也是环境中砷的主要来源,如防腐剂、油漆、药物、染料、金属和半导体的生产过程中均能产生砷。农业杀虫剂和肥料的使用、化石染料的燃烧、矿业开采、提炼和其他工业活动也是导致砷进入环境的途径^[17-19]。据统计,世界上每年有约 11 万 t 砷通过各种途径进入水环境中,严重威胁着生态系统的安全^[20]。因此,对含砷废水的有效治理刻不容缓。

1.2.3 磷

磷作为一种关键性的富营养化物质^[21],主要来源于生活污水、畜牧业工业废水、造纸和磷肥工业废水、生化制药废水、金属表面处理废水等。以生活污水为例,80%的磷来自人体排泄,据统计,人的磷排放量在 1.4~3.2 g/d,其余的来自洗涤废水和食物废渣。磷在水体中大多以磷酸盐的形式存在,分为正磷酸盐、聚合磷酸盐(焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐)和有机结合的磷酸盐^[22-24],城市污水中一般都含有 4~15 mg/L 以磷酸根存在的磷^[25],而工业废水中磷的含量一般都超过 10 mg/L。溶解的正磷酸盐易被植物吸收,引起水体富营养化。水体富营养化在淡水中表现为“水华”,主要危害为藻类大量繁殖、水体透明度下降、复氧能力减弱和鱼的种类减少。藻类死亡之后,分解要消耗大量溶解氧。溶解氧的不足及某些有毒藻类还会导致鱼类死亡。无法分解的有机物将沉入水底导致湖泊、水库日益淤积变浅,加速了湖泊的老化。从 20 世纪 30 年代首次发现富营养化现象至今,全球范围内已有 30%~50%的湖泊和水库受到不同程度的富营养化影响。我国内陆城市湖泊、水库富营养化现象普遍,而且情况相当严重。滇池、巢湖和太湖 3 大著名湖泊的污染尤其引人注目。

1.3 水环境中铬、砷、磷的处理方法

1.3.1 水环境中铬和砷的处理方法

目前,国内外对铬和砷的治理方法主要分为物理化学法和生物法两大类。物

理化学法包括吸附法、沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离法等；生物处理法包括生物吸附法、生物絮凝法和植物修复法等。

1.3.1.1 吸附法

吸附法主要是利用吸附材料的高比表面积或特殊功能的基团对水中重金属离子进行物理吸附和化学吸附^[26]，是处理重金属的一种常用方法^[27,28]。

吸附材料的选择多种多样，常用的吸附剂有木质素类、腐殖质等生物质，黏土和沸石等天然物质，聚乙烯基树脂和硅胶基树脂等合成材料和活性炭、竹炭等烧制类吸附剂。吸附法因其材料易得，价格低廉，去除效果较好而受到人们的青睐。

目前，吸附复合材料对金属离子的吸附机理被认为主要是重金属离子与材料表面的含氧官能团之间的化学吸附、金属离子生成的絮状物共沉淀等物理吸附^[5,29]。在对 Cr(VI) 的吸附过程中，Cr(VI) 通常被吸附剂表面的金属氧化物、Fe(II) 和 Fe(III) 等离子还原为 Cr(III)^[30]。饶品华等采用阳离子水凝胶为吸附剂处理水中的 Cr(VI)，结果表明水凝胶通过静电引力作用能够迅速对水中 Cr(VI) 完成物理吸附，其吸附动力学可用 Langmuir 方程来描述，对 Cr(VI) 在水中存在的离子形态研究更加利于化学吸附过程的描述^[31]。刘晓明等利用活性炭开展含 Cr(VI) 电镀废水的处理研究，考察了吸附时间、吸附剂量和 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响，结果显示 Freundlich 等温吸附模型可较好地描述这个过程^[32]。马红梅等通过 FeCl₃ 强迫水解法制备出 β -FeO(OH) 吸附材料，对其吸附处理水环境中 As(V) 的效果及机理进行了研究。结果表明，pH 在 3.5~7.0 范围时，是 β -FeO(OH) 高效吸附 As(V) 的适宜 pH 范围，Langmuir 等温吸附模型可较好描述其反应过程，最大吸附量为 23.42 mg/g，吸附动力学符合 Lagergren 二级方程^[33]。

吸附法的缺点是材料的吸附容量有限及吸附剂的再生比较困难。为了提高处理效果，降低处理费用，近年来，国内外研究者主要致力于利用改性技术处理各种天然材料，增加材料表面有效功能团的数量，从而提高材料的吸附能力，如植物遗态材料的应用已经成为环境功能材料科学研究领域的一个热点问题。

1.3.1.2 沉淀法

在重金属废水中投加某种化学试剂,使其与废水中铬盐和砷盐等待处理物反应生成难溶盐而沉淀下来的方法称为化学沉淀法。传统的化学沉淀法包括中和沉淀法、硫化物沉淀法和钡盐沉淀法^[34]。目前中和沉淀是处理含铬含砷废水较为常用的方法,它主要是通过调节废水中的 pH 至碱性,使得水中的铬、砷重金属离子与沉淀剂反应,转化为不溶的固体沉淀,从而达到去除和分离的目的。常用的沉淀剂有石灰、氢氧化钠等。由于处理成本低廉、流程简单、操作简单、安全方便,使得沉淀法在重金属废水处理中应用较为广泛。

1.3.1.3 电解法

电解法主要是使废水中重金属离子在阳极和阴极上分别发生氧化还原反应,使重金属富集,从而使废水中重金属得以去除的方法。此方法具有运行可靠、重金属去除率高的特点,并可回收重金属。但电解法具有电耗大、电极容易钝化、投资成本高等缺点,一般只适合处理高浓度的重金属废水。现在研究较多的是电解法与其他方法相结合的工艺,如离子交换-电解、吸附-电解、络合超滤-电解、共沉淀-电解法等^[35]。

1.3.1.4 离子交换法

离子交换法是通过离子交换树脂上的可交换离子与待处理溶液中的目标重金属离子之间的离子交换反应来去除重金属离子的方法。该方法中,离子间的浓度差和交换剂上的功能基对离子的亲和能力是推动离子交换的动力。通过对交换饱和后的树脂进行再生,可以实现重金属的回收。离子交换树脂对重金属离子的分离具有选择性,其性能对去除效果有较大的影响,因此研制和选择对铬、砷选择性高,交换容量大,易于解吸的离子交换树脂具有重要的意义^[36]。

1.3.1.5 膜分离法

膜分离法是在对废水进行适当前处理如氧化、还原、吸附等后,将水中的重金属离子转化为特定大小的不溶态微粒,然后在外界压力作用下,利用一种特殊

的半透膜将重金属离子除去。膜分离法在操作过程中分离和浓缩同时进行,具有反应过程不发生相变化、分离效率高、操作维护方便和可回收重金属的特点。常见的膜法有微滤、电渗析、反渗透、超滤和纳滤等^[36]。目前,膜分离法作为一种新型和高效的水处理技术已经广泛应用于重金属废水的处理中,并取得了许多成功经验。将膜技术与其他工艺组合起来处理重金属废水将是今后的一个发展趋势。

1.3.1.6 生物吸附法

生物吸附法是一项处理重金属污染废水的新技术,利用微生物或植物对水中目标污染组分进行生物积累或生物去除,然后通过一定的方法使目标组分从生物体内释放出来,从而达到降低目标组分浓度的目的。能够吸附重金属及其他污染物的生物体及其衍生物称为生物吸附剂,主要包括细菌、真菌、藻类及一些细胞提取物。目前研究较多的生物吸附剂主要有菌体和藻类,它们都具有巨大的表面积和吸附容量^[37]。

菌体对重金属离子的吸附主要是依靠对重金属离子的静电吸附作用、酶的催化转化作用、络合作用、絮凝作用、共沉淀作用及对 pH 的缓冲作用,这些作用使得金属离子沉积,经过固-液分离而被净化^[38]。通过物理或化学方法,利用载体将菌体进行预处理固定,增强吸附剂的吸附机械强度和化学稳定性、延长使用周期,从而提高废水处理的深度和效率、减少吸附-解吸循环中的损耗。近年来,国内外很多学者开展了固定化细胞处理含重金属有毒废水的研究工作^[39,40]。

藻类的细胞壁主要由多糖、蛋白质和脂类组成,可提供许多能与离子结合的官能团,因此对重金属离子有很好的吸附性能。富集过程一般可分为胞外结合与沉积、胞内吸收与转化两个主要步骤,富集途径有物理吸附、生物吸附、表面沉降、主动运输与被动扩散,其中生物吸附为主要富集途径^[41]。

生物吸附法具有运行费用低、无二次污染和处理效率高等特点,对低浓度废水 also 具有很好的去除效果。因此,生物吸附法具有很好的工业应用前景。

生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的代谢物进行絮凝沉淀的一种污水净化方法。该方法涉及的吸附剂是具有高效絮凝作用的天然高分子物质,主要成分为糖蛋白、黏多糖、纤维素和核酸等^[42]。由于多数微生物具有一定线性结构,有的表面具有较高电荷或较强的亲水性,能与颗粒通过各种作用相结合,起到很好

的絮凝效果^[43]。目前开发出具有絮凝作用的微生物有细菌、霉菌、放线菌、酵母菌和藻类等 17 种, 其中对重金属有絮凝作用的有 12 种。利用微生物絮凝法处理废水有安全方便无毒、不产生二次污染、絮凝效果好等优点, 且微生物生长快、易于实现工业化。

1.3.1.7 植物修复法

植物修复法是指利用植物为载体, 通过自身对重金属污染组分的吸收、沉淀和富集等作用, 以达到治理污染、修复环境的目的^[42]。植物对重金属的净化作用主要有从废水中吸取、沉淀或富集有毒金属; 降低有毒金属活性, 从而减少重金属被淋滤到地下或通过空气载体扩散; 将土壤中或水中的重金属萃取出来, 富集并输送到植物根部。可收割部分和植物地上枝条部分, 通过收获或移去已积累和富集了重金属的植物枝条, 降低土壤或水体中的重金属浓度^[42]。在植物修复技术中常利用的植物有藻类、草本植物和木本植物等。陈同斌等研究证明蕨类植物蜈蚣草对砷具有的超富集功能, 其叶片含砷量高达 8%^[44,45], 张学洪等发现李氏禾对铬有超富集的作用^[46,47]。

1.3.2 水环境中磷的处理方法

废水中的磷一般具有 3 种形态, 即正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷化合物。化学法和生物法是目前国内外广泛使用的污水除磷方法^[48]。

有机态和低浓度含磷废水主要通过生物法处理。在生物除磷工艺中, 污泥处于厌氧状态时, 聚磷细菌体内积累的磷充分排出, 再进入好氧条件, 使之把过多的磷积累于菌体内, 然后使含有这种聚磷细菌菌体的活性污泥立即在二沉池内沉降, 上清液即已取得良好的除磷效果而排出, 即“好氧聚磷, 厌氧释磷”, 常见工艺包括 A/O、A²/O、UCT 工艺、Phostrip 法等^[36]。

无机态含磷废水主要通过化学法处理, 包括沉淀法、离子交换吸附法和结晶法等。通过投加化学沉淀剂与废水中的磷酸盐生成难溶沉淀物的方法叫化学沉淀法, 同时形成的絮凝体对磷也有吸附去除作用。常用的混凝沉淀剂有石灰、明矾和氯化铁等。影响此类反应的主要因素有 pH、浓度比和反应时间。早在 20 世纪 80 年代, 多孔性物质作为吸附剂和离子交换剂已广泛地应用在含磷废水的净

化和控制方面,且取得了丰硕的成果。目前,为了降低废水处理成本和提高处理效率,学者们正致力于研制开发新型廉价的高效吸附剂及吸附和结晶相结合的新型工艺^[49]。

对磷的吸附机理,通常认为包括了固相表面的物理吸附、液相中氧化还原反应和络合反应及部分的离子交换过程^[50]。辛杰等选择改性铁铝泥、改性赤泥和粉煤灰为 3 种吸附剂,对比改性对磷吸附能力的贡献程度,并在 pH 和干扰离子影响方面阐述机理。结果表明改性后材料吸附磷符合准二级动力学模型,且对磷的吸附能力有所提高,溶液 pH 为 7 时吸附量达到最大值^[51]。叶志平等使用改性沸石吸附磷,研究发现沸石改性后比表面积增大,提高了其吸附能力,静态吸附对初始浓度为 0.5 mg/L 的含磷污水去除率达 95.07%;动态吸附实验显示材料的最大吸附量为 0.26~0.29 mg/g^[52]。

1.4 植物模板吸附材料的国内外研究进展

自然界的生物经历了几百万年的自然进化后,都形成了各自特有的精巧结构,从而拥有了能够适应大自然各种环境的特殊功能。随着科学研究的发展,人们不断地发现自然界生物结构的特性并加以改进利用,对遗态材料的研究逐渐成为材料学和环境学科的研究热点^[53]。

1.4.1 遗态材料模板

遗态材料是科学家们利用不同生物各自独特结构、形貌,经人工合成后制备出保持原有生物结构的同时又具备新特性和功能的复合材料。自然界中的病毒、细菌、蛋白质、微生物乃至各种动植物组织等均可以作为遗态材料的模板选择。国内外有很多学者尝试以不同的纤维、微生物等为模板,添加特定功能,制备获得具备不同倾向功能材料^[9,54-56],这些材料与传统的人造材料相比显示出了明显的优越性。Iwasaki 等选择淀粉凝胶作为模板,并将其进行二氧化钛改性,制备获得孔径为 200 μm 的二氧化钛淀粉泡沫材料,实验结果表明,改性后泡沫材料与普通的无机模板制备的泡沫材料相比,其光催化性能明显增强^[57]。Wataru 等将乌贼骨去矿化后,获得完整的有机基体模板,以此制备获得大孔氧化硅复合材料,

表征发现其有机成分被去除后,材料呈现有序的氧化硅结构^[58]。Yang 等以去矿化之后的鸡蛋壳内膜为模板,用含有 10% 钛酸四正丁酯的丙醇二酸溶液进行改性,获得比表面积约 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化钛薄膜材料^[59]。Dudley 等以硅藻细胞膜为模板,在高温条件使用 TiF_4 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 改性制备出 SrTiO_3 陶瓷材料,被广泛地用于传感器和驱动器领域^[60]。Huang 等以蝴蝶翅膀为模板,进行 Al_2O_3 改性,获得多晶氧化铝壳结构材料,被应用于光子芯片构件和光刻技术等领域^[61]。

桉树 (*Eucalyptus*) 为广西最大木材来源树种 (2011 年种植 2 500 万亩),为世界三大速生树种之一^[62]。桉木具有不同尺度范围的有序多孔特殊解剖结构,通过适宜浸煮剂的预处理可以将浸填体组织去除,大幅度增加桉树木材内部结构的三维网络连通性。毛竹 (*Phyllosachys pubescens*) 是我国栽培面积最大的竹种 (占全国竹林面积的 47%),广西 2010 年毛竹产量为 26 292.03 万根,位居全国第二^[63]。竹炭垂直竹节生长方向的横截面上均匀地分布有大、中和微 3 种孔 ($80 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ 和 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$); 因而竹炭拥有发达的微孔构造和较大的比表面积,具有较强的吸附能力、耐酸碱等优良的物理化学性能,可用作净水、除臭、调温调湿、改良土壤和电磁波屏蔽的材料。本研究选择上述两种植物作为材料制备的模板来源。

1.4.2 木质遗态材料

木质材料经历了长时间的自然选择和进化,从微观到宏观尺度上都表现出性能和结构的各向异性;它的细胞具有复杂的多孔结构,使得木材在低密度的同时具有高模量和强度,很好的韧性、弹性及抵抗破坏的能力^[64]。与其他多孔结构的材料相比,木材输运养分的管胞具有连通的孔洞结构;与人造材料相比,木材具有非常复杂的层级解剖结构。木材的力学性能因孔洞的连通性而具有非常明显的各向异性^[65],以其为模板制备获得的材料更具耐用性和大比表面积。对木质植物模板改性的方法各异,但其目的均为利用植物模板自身精密结构,提高改性试剂的固有特性。表 1.1 为文献中一些木质材料改性方法及在应用方面的研究情况。

表 1.1 木质植物遗态结构材料的改性方法和应用研究现状

模板来源	改性材料或方法	应用途径	参考文献
问荆的叶和茎干	沸石	物质分离和催化	[82]
柳桉木材	硅树脂和铝合金熔液	未提及	[6]
柚木、竹	正硅酸乙酯	未提及	[56]
雪松木屑	氢氧化钠	Cd (II) 的吸附	[83]
柳木和杉木	氧化锌	H ₂ S 的吸附	[84]
木屑	甲醛	Cr (VI) 的吸附	[85]
松木	氧化铝、二氧化钛和氧化锆	未提及	[86]
杨树木屑	硫酸	Cu (II) 的吸附	[87]
木屑	氢氧化钠	Cu (II) 的吸附	[88]
沙柳	十六烷基三甲基溴化铵	隔热剂和阻燃剂	[89]
橡树木屑	盐酸	Cu (II), Ni (II), Cr (VI) 的吸附	[90]
杉木	硼酚醛	未提及	[91]
木屑	橙-13 活化	Cu (II), Ni (II), Zn (II) 的吸附	[92]
白杨木和松木	表面活性剂原位矿化	高效催化和分离工艺	[93]
棕榈	浓硫酸直接脱水	Cr (VI) 的吸附	[94]
蔗渣	三氯化铁	P (V) 的吸附	[95]
印第安树皮	盐酸	Cu (II) 的吸附	[96]
杨木	钛酸四丁酯	未提及	[97]
软木粉	氯化钠、氢氧化钠、次氯酸钠、碘酸钠	Cu (II) 的吸附	[98]
棕榈枝	巯基乙酸	Pb (II), Cu (II) 的吸附	[99]

1.4.3 其他合成材料

植物遗态结构复合材料的制备和应用方面，还有使用其他非木材模板的研究报道。在对 Cr 的吸附净化材料制备及应用研究中，有研究者利用橘皮、豆壳、甘蔗灰、坚果壳、椰子壳等农业废弃物为植物模板，采用浓硫酸碳化、氧化还原沉淀、氧化锌植入等改性方式制备出多种 Cr 元素吸附优势吸附剂，改性后产品较未改性产品的吸附率均可提高 1 倍以上^[66-70]。对于如 Cu、Pb、Cd 及 Hg 等其他重