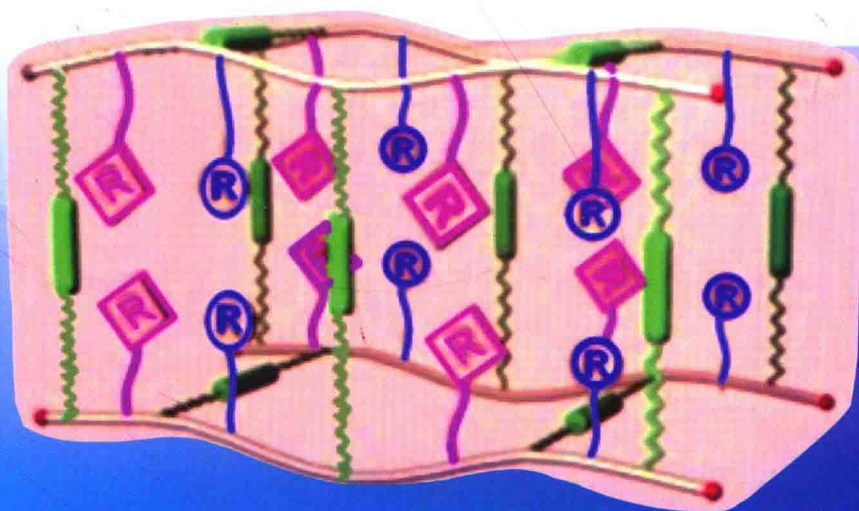




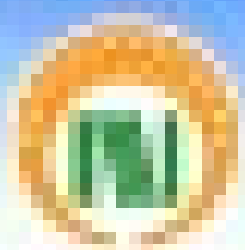
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

可控结构高分子 吸附材料

路建美 等著



化学工业出版社



中国化学会《无机化学》分会《无机化学》专业委员会《无机化学》分会《无机化学》分会

可控结构高分子 吸附材料

王德明 王德明



中国化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

可控结构高分子

吸附材料

路建美 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

《可控结构高分子吸附材料》是在国家科学技术学术著作出版基金资助下,由苏州大学路建美教授团队编写,内容包括从吸附材料的基础研究到工业化应用实例及成果。全书共分六章,包括绪论,高吸油高分子材料、高吸水高分子材料、重金属离子吸附材料的制备及性能,可控结构高分子吸附材料的应用以及其他新型吸附材料及其在环境治理中的应用研究等。从各种吸附材料的国内外研究和应用现状出发,首先找出各类吸附材料存在的主要科学问题和技术瓶颈,其次从结构设计和工程化应用的角度提出解决思路,揭示了如何通过深入研究取得创新性发现和突破性进展,并走向工业化应用的过程。通过具体的吸油、吸水和吸重金属离子材料的研究案例与应用示范,向读者展示了我国吸附材料及其应用技术的快速发展以及取得的巨大成就。

《可控结构高分子吸附材料》可供高分子材料、环境科学和工程专业的科研人员、工程技术人员以及大学师生参考,也可作为化学、化工和材料等相关专业科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

可控结构高分子吸附材料/路建美等著. —北京:
化学工业出版社, 2018. 2

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

ISBN 978-7-122-31000-2

I. ①可… II. ①路… III. ①吸附-高分子材料
IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 278737 号

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 任睿婷 丁建华

责任校对: 王素芹

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 三河市延风印装有限公司

装 订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张20 字数391千字 2018年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

序言

吸附是一门古老的技术，从远古时代人类利用吸附现象给天然丝麻上色营造美丽世界，到现在研究者利用吸附技术消除日益严重的环境污染营造另一个意义上的美丽世界，吸附和我们的生活联系是如此紧密，研究吸附科学原理、构建新型吸附材料、拓宽吸附应用范围已经成为一个专门的研究领域，对该领域进行系统梳理、总结及未来发展方向的规划，对持续推动吸附科学技术的发展具有非常重要的意义。此次在国家科学技术学术著作出版基金资助下，苏州大学路建美教授团队撰写《可控结构高分子吸附材料》一书正契合了这样一个时机。全书反映了国内外吸附材料的发展概况、领域前沿研究和应用现状及交叉领域的最新进展，特别是作者根据自身三十多年在吸附材料构建及应用领域的研究工作，给读者娓娓讲述了高分子吸附材料结构构建的科学思路、研究方法及应用实例。毫无疑问，此书的出版将对推动我国吸附材料及其应用技术的快速发展产生积极的影响，书中列举的各类吸附材料研究思路及成果应用，无论是对从事材料基础研究，还是从事环境工程应用研究的学者、工程技术人员都具有很高的参考价值。特别是从事吸附材料基础研究的青年学者，此书有助于帮助他们更好地开拓研究思路、凝练相关关键科学问题，了解吸附科学研究及相关学科的国内外现状。作者在书中针对高吸油高分子材料吸油速率、吸油倍率、材料强度等世界性技术瓶颈进行详细分析、讨论，提出了从分子尺度和微纳尺度孔道两个层面解决问题的思路，向读者展示了如何通过深入研究，取得创新性发现和突破性进展，并走向工程应用的过程。

作为长期从事吸附材料及应用技术研究的老科技工作者，我认为此书在理论方面具有学术价值，在应用方面具有指导意义，我愿意并隆重向大家推荐此书。希望这本书的出版能对我们国家在吸附方面的基础科学研究和工程技术的发展及青年科学家的培养起到促进作用，对吸附技术在还大家一个“绿水、青山”的工程实践中发挥更加重要的作用。

中国工程院院士
南京大学 教授：张宝兴

2017年5月22日

前 言

人类社会利用吸附现象的历史可以追溯到石器时代，可谓历史悠久。随着第二次世界大战后第三次科学技术革命的蓬勃兴起，吸附技术作为一种新兴技术越来越为广大科研和工程技术人员所利用，先后发展了针对固、气、液等不同吸附质对象的吸附材料，比较典型的有吸水材料、吸油材料（油包括原油、成品油、有机物小分子等）及重金属离子吸附材料。

吸附技术是去除污染物最为简单和高效的方法之一，它利用吸附材料三维网络、多孔或活性表面等独特结构使吸附质被吸附材料吸引，从而从体系中去去除吸附质。它具有吸附材料来源广泛、吸附量大、吸附速率快、操作简便、二次污染小等优点，适当的时候吸附材料还可以再生并重复使用，吸附质可回收利用，符合可持续发展的要求。而吸附材料是吸附技术的关键！从环境领域实际应用的角度来看，目前得到实际推广应用的吸附材料有常见的活性炭吸附剂，同时，具有可控结构的有机高分子吸附材料由于原料丰富、结构和功能可调、有望实现产业化等特点，而成为目前极具市场潜力的一类吸附材料。

有机高分子吸附材料主要是指由含乙烯基的有机单体交联而成的人工合成高分子或者由淀粉、纤维素等天然高分子与有机单体接枝共聚而成的聚合物，其三维空间网络骨架结构使得吸附材料具有较大的吸附空间和较高的凝胶强度，而交联骨架上的侧链功能基团则提供对吸附对象的亲和力（驱动力），其吸附作用除了范德华力、氢键外，还包括化学键和螯合作用、阴阳离子电荷作用等。

关于有机高分子吸附材料的研究及应用一直深受诸多学者和工业界的关注，而编者结合三十多年来对有机高分子吸附材料的研究经验编著本书。从20世纪80年代开始，编者即开始高吸水材料的研究，到了海湾战争时期又开始关注高吸油材料。近年来，随着全世界突发性油污染事件和重金属污染事件的频发，以及工业废水、废气、土壤污染的日益严重，环境治理的需求也愈加显得迫切。编者带领其科研团队在快速吸油材料和重金属离子吸附材料方面取得了创新性的成果，借助本书分享给广大读者。

本书所述的高吸水材料、高吸油材料以及重金属离子吸附材料是具有可控结构的有机合成高分子吸附材料，不仅可以通过交联剂的种类和用量调节高分子骨架网络空间的大小，并且可以通过化学或物理作用引入不同结构与性能的基团进

行改性。吸附材料通过其适当交联度下形成的三维空间网络骨架结构和通过有机功能单体引入的侧链功能基团两者的作用下，迅速完成对水、油或者重金属离子的吸附过程。

本书首先综述了上述三类吸附材料的发展概况，然后基于基本吸附原理提出吸附材料结构和性能调控的新机理与新理论，指导新单体及新交联剂结构设计，为后续高性能吸附材料的制备提供基础。最后就每一类材料在工农业生产和环境保护等多个领域中的应用作了简单的介绍。重点介绍了如何通过功能性单体和交联剂的结构设计实现对吸附材料的性能调控，提出了分子协同吸附机理和刚性/柔性链共存构建合适网络空间的新理念。分别从吸附油类、水以及重金属离子等三个方面出发，阐述了单体及交联剂的结构对吸附材料的强度、吸附容量、吸附速率、保持能力等重要参数的调控规律，为高性能吸附材料的发展提供理论支持。

感谢国家科学技术学术著作出版基金资助。本书内容主要源自于编者团队在有机高分子吸附材料方面三十多年的研究成果及国内外同行的相关研究。本书由路建美等著，第1章由路建美执笔，第2章由路建美、李华执笔，第3章由路建美、李娜君执笔，第4章由路建美、徐庆锋执笔，第5章由路建美、李华、李娜君、徐庆锋、陈冬赞等执笔，第6章由路建美、陈冬赞、李娜君等执笔。全书由路建美统稿。感谢以上各位编者研究团队的老师为书稿各章节的编写所做的大量工作，也感谢团队王丽华、贺竞辉等老师以及蔡亚辉、李院院等几位研究生对本书编写过程中给予的支持。本书的主要成果是在国家“863”计划、国家环保部公益专项、国家科技支撑计划等项目的资助下完成的，相关成果“可控结构吸附材料构建及控制油类污染物的关键技术”荣获国家技术发明二等奖，另获国家科技进步二等奖1项、省部级一等奖3项及二等奖3项。对于国家各级科研管理部门和广大专家朋友给予的关心和支持，我们表示衷心的感谢！在本书的编著过程中，还参考引用了众多专家学者的研究成果，使本书内容得以充实提高，在此一并表示感谢。

本书可供高分子材料、环境科学和工程专业的科研人员、工程技术人员以及大学师生参考，也可作为化学、化工和材料等相关专业科研人员的参考书。

由于作者水平有限，书中难免存在不足之处，恳请读者批评指正。

路建美
2017年12月
于苏州大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 吸附材料的分类及特点	1
1.1.1 按吸附对象和功能分类	2
1.1.2 按化学结构性质分类	5
1.2 可控结构吸附材料的国内外研究及发展概况	8
1.2.1 可控结构高吸油高分子材料的发展概况	8
1.2.2 可控结构高吸水高分子材料的发展概况	11
1.2.3 高分子重金属离子吸附材料的发展概况	12
1.3 固-液界面理论在可控结构高分子吸附材料设计中的应用	14
1.3.1 接触角和润湿性	14
1.3.2 粗糙表面的润湿性理论	15
1.3.3 特殊润湿表面的研究	16
参考文献	18
第 2 章 高吸油高分子材料的制备及性能	23
2.1 高吸油高分子材料的吸油原理	23
2.1.1 高吸油高分子材料对油分子的吸附作用力	24
2.1.2 高吸油高分子材料吸油原理	26
2.1.3 高吸油高分子材料的饱和吸附时间	27
2.1.4 高吸油高分子材料的吸油倍率	28
2.1.5 高吸油高分子材料的吸油热力学	29
2.1.6 高吸油高分子材料的吸油动力学	30
2.2 高吸油高分子材料的分类	31
2.2.1 橡胶基体为主的高吸油材料	31
2.2.2 树脂类高吸油材料	32
2.2.3 纤维状合成吸油材料	32
2.2.4 天然材料改性吸油材料	33

2.3 高吸油高分子材料的制备	33
2.3.1 高吸油高分子材料的聚合单体	33
2.3.2 高吸油高分子材料的交联方式	35
2.3.3 高吸油高分子材料的聚合工艺	37
2.4 高吸油高分子材料的性能调控	41
2.4.1 具有协同吸附作用的功能单体结构构建	45
2.4.2 高吸油高分子材料弹性三维网络空间结构构建	52
2.4.3 高吸油高分子材料微纳孔道构建	57
2.4.4 其他因素对高吸油高分子材料性能的调控	58
2.5 高吸油高分子材料的成型加工	64
2.5.1 高分子吸油纤维	64
2.5.2 高分子吸油非织造布	67
2.5.3 海绵状高吸油高分子材料	68
2.6 高吸油高分子材料的发展方向	77
参考文献	78

第3章 高吸水高分子材料的制备及性能

84

3.1 高吸水高分子材料的吸水机理	86
3.1.1 高吸水高分子材料的结构特点	86
3.1.2 高吸水高分子材料的吸水理论	87
3.1.3 高吸水高分子材料的基本性能参数	90
3.1.4 高吸水高分子材料的其他理化特性	92
3.2 高吸水高分子材料的分类	92
3.2.1 按原料类别分类	93
3.2.2 按交联反应的类型分类	94
3.2.3 按亲水化方法分类	95
3.2.4 按产品形态分类	96
3.3 高吸水高分子材料的制备	97
3.3.1 高吸水高分子材料的主要原料	97
3.3.2 高吸水高分子材料的合成方法	102
3.4 高吸水高分子材料的性能调控	114
3.4.1 高吸水高分子材料的性能影响因素	114
3.4.2 高吸水高分子材料的性能优化	119
3.5 高吸水高分子材料产品开发的主要问题与发展方向	127
3.5.1 产品开发与高吸水高分子材料的基础理论研究脱节	127

3.5.2	产品开发与生产工艺研究和优化的脱节	128
3.5.3	产品开发与产品应用研究脱节	128
3.5.4	高吸水高分子材料的发展方向	129
	参考文献	130

第4章 重金属离子吸附材料的制备及性能 134

4.1	重金属离子吸附原理	134
4.1.1	重金属离子的配位能力	135
4.1.2	吸附材料中吸附功能化基团对重金属离子的亲和力	135
4.1.3	重金属离子吸附模型	136
4.2	重金属离子吸附材料的分类	139
4.3	重金属离子吸附材料的制备	140
4.3.1	表面修饰高分子重金属离子吸附材料的制备	140
4.3.2	功能单体聚合高分子重金属离子吸附材料的制备	151
4.3.3	有机-无机复合重金属离子吸附材料的制备	160
4.4	高分子重金属离子吸附材料的性能及调控	165
4.4.1	吸附容量	165
4.4.2	吸附速率	168
4.4.3	吸附选择性	172
4.5	高分子重金属离子吸附材料的发展方向	187
	参考文献	189

第5章 可控结构高分子吸附材料的应用 194

5.1	可控结构高吸油高分子材料的应用	194
5.1.1	高吸油高分子材料在含有机污染物废水处理中的应用	194
5.1.2	高吸油高分子材料在低浓度有机废水的深度处理中的应用	216
5.1.3	高吸油高分子材料在突发性环境水污染处置中的应用	221
5.1.4	高吸油高分子材料在高浓度工业尾气 (VOCs) 治理中的应用	225
5.1.5	高吸油高分子材料在低浓度有机废气治理中的应用	237
5.2	可控结构高吸水高分子材料的应用	239
5.2.1	高吸水高分子材料在卫生医疗方面的应用	240
5.2.2	高吸水高分子材料在农业方面的应用	243
5.2.3	高吸水高分子材料在建材行业中的应用	245

5.2.4	高吸水高分子材料在环保方面的应用	247
5.2.5	高吸水高分子材料在食品工业方面的应用	249
5.2.6	高吸水高分子材料在日化用品方面的应用	250
5.3	可控结构重金属离子吸附材料的应用	251
5.3.1	水体中重金属离子吸附技术	251
5.3.2	土壤中重金属离子吸附技术	256
5.3.3	卤水中锂离子吸附技术	258
	参考文献	259

第6章 其他新型吸附材料及其在环境治理中的应用研究 263

6.1	泡沫类材料的制备及其性能研究	265
6.2	纤维类吸附材料的制备及其性能研究	274
6.3	石墨烯类复合材料的制备及其性能研究	281
6.4	网格类复合材料的制备及其性能研究	294
	参考文献	306

索引 309

第 1 章

绪 论

人类的整个历史进程一直伴随着对吸附现象的应用,从最早利用棉、麻、丝等天然纤维对颜料的吸附使生活的色彩变得丰富,发展到现在,科学家已经发明了吸水、吸油、吸重金属离子等各种高级吸附材料。这些材料在环境治理、医疗卫生、军事装备、航天航空等众多领域发挥不可或缺的作用,使得吸附成为一种与生活密切相关并极大提高人类生活质量的重要现象。吸附材料作为承载吸附功能的主体,也历经了天翻地覆的变化,由最初的天然植物纤维,演变到现在的天然改性材料、无机材料、高分子合成材料、无机有机复合材料等多种材料体系,它已经成为当今新型功能材料领域的重要组成部分。加速高效吸附材料的研制并推动其产业化、商品化已经成为新型功能材料领域的重要目标^[1,2]。

目前材料制备技术已经进入分子设计和微纳加工技术融合的新时代,“随心所欲”的制备目标功能材料已经不再是梦想。化学家利用分子本身结构和分子聚集态结构的特点,通过精心设计引入特定功能基团,结合日趋成熟的微纳成型加工工艺,制备新型的具有特定功能的目标材料,使功能材料更专一、更高效。因此,近年来出现的以吸附材料自身功能命名的情况越来越多,如金属螯合树脂、高吸水高分子材料、吸油树脂等。并且随着材料技术的更深入发展,以这些名字命名的吸附功能材料也变得更加细化。编者在长达三十年对吸附材料的研究中,先后开展了高吸水高分子材料、高吸油高分子材料以及重金属离子吸附材料的理论研究并成功实现了产业化,形成了独特的吸附材料功能化设计理念和产业化经验,特别是在通过分子结构设计合成具有特定功能的可控结构吸附材料,提出了诸如协同基团作用、空间网络结构构建、刚性/柔性链并存交联剂等材料设计新思路,使吸附材料的吸附速率实现了突破性的进展,另外使吸附材料的重复使用次数、强度以及吸附后的保持性得到了极大的提高。

1.1 吸附材料的分类及特点

吸附材料的主要功能是吸附,是指对液体、气体以及溶液中的阴、阳离子进行捕捉并固定在材料表面和内部的过程。从不同角度出发可对吸附材料进行不同

的分类,为了更全面地对吸附材料和吸附现象进行理解,并从这些现象中获取材料结构调控实现吸附材料吸附性能提升的途径,本书将从吸附材料吸附对象和功能、吸附材料化学结构性质两个角度详细阐述吸附材料的分类。

1.1.1 按吸附对象和功能分类

吸附材料可以根据其功能和吸附对象,特别是现在可以根据实际需要和用途,对材料进行针对性的结构设计和合成,使吸附材料的功能性突出,如现在有专门的高吸油材料、高吸水材料和重金属吸附材料,以及由这些材料延伸出来的复合功能材料,它们已经实现在环境治理、物质提纯和分离、水土保持、药物缓释等众多领域的应用。

1.1.1.1 高吸油材料

近年来,水环境污染问题愈发严重,特别是突发性水面溢油事故和工业含油废水处理已成为环保治理工作中一大难题。高吸油材料是一种不同于传统吸油材料的新型功能材料,具有吸油倍率高、油水选择性好以及可重复使用等优异性能,因此高吸油材料的开发也引起了国内外研究人员的广泛关注。吸油材料一般可分为传统吸油材料和高吸油材料^[3]。目前,我国所用的吸油材料主要是传统吸油材料,例如,活性炭、动植物纤维^[4-7]、蛭石^[8]、膨胀石墨^[9]、沸石^[10]等。然而,传统吸油材料主要依靠材料表面或者内部毛细管,对油形成物理吸附,吸附作用力较弱,吸油效果并不好,表现为:①吸油速率慢;②吸油倍率较低;③吸附选择性差,往往吸油同时也吸水;④吸油后保油性能差,通常在重力作用下所吸附油回滴很快。这些性能限制了传统吸油材料在含油废水治理中的应用,无法满足废油回收和环境治理的要求。因此,开发高性能吸油材料成为迫切需要。目前,高性能吸油材料主要以合成类的高分子吸油材料为主,如以烯类单体、丙烯酸酯类单体通过聚合的方法制备的树脂类吸油材料,以及其他含碳纳米管的复合功能纤维和静电纺丝纤维等新型吸油材料。高吸油材料应该具有以下几个特征:①具有超快的吸附速率;②较高的吸附容量和重复使用性能;③良好的吸附选择性,针对不同黏度、不同品种的油具有专一的选择性,要只吸油不吸水;④具有较好的强度,须耐受和装备一起使用时持续的机械力作用。

目前常见的高吸油材料主要有如下几种类型。

(1) 橡胶基体为主的高吸油材料

在传统橡胶基体上通过化学改性方法引入亲油化学功能团或者与亲油性材料复合,形成的一类高吸油材料^[11-15]。这种材料既保持了橡胶良好的高弹性和耐压缩变形性,同时还具有吸油后体积迅速膨胀,在一定的压力下有稳定的保油性能,通常用作油品容器的防漏密封材料。此类材料对油的吸附过程为:外部油分子经过橡胶材料内部毛细扩散作用及表面吸附等作用进入橡胶内部,和其内部亲

油性化学基团发生结合,在这个过程中橡胶自身被所吸附的油分子溶胀,达到溶胀平衡时即达到吸附饱和。可以用作吸油材料的橡胶基体包括乙丙橡胶(二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶)、丁基橡胶、氯化丁基橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶等。

(2) 树脂类高吸油材料

树脂类高吸油材料是以亲油单体经过聚合、交联形成的一类功能高分子材料,其内部具有三维交联网状结构,内部形成微孔,具有吸油种类多、吸油能力强、只吸油不吸水和可重复使用等优点。目前树脂类高吸油材料主要分为苯乙烯类和丙烯酸酯类两种^[16-20],一般通过悬浮聚合生成颗粒状的吸油材料,聚合后期通过二甲苯等有机溶剂对材料内部致孔,以提高材料吸油倍率和吸附速率。所制备的吸油材料对纯油品的吸附倍率通常可以达到自身质量的十多倍甚至数十倍。树脂类高吸油材料由于其结构的可设计性,因此为其功能改善、性能提升提供了极大的可能性,也是目前高吸油材料领域研究的重点。

(3) 纤维状合成吸油材料

一些聚合物材料可以通过熔融喷丝工艺,形成聚合物纤维^[21-25],如聚丙烯,具有质轻、亲油性能好、耐酸碱、密度小易于浮于水面等优点,常用来制备水面浮油和机械设备油污清理的材料。由于其直径可以达到纳米级,因而具有较大的比表面积,其吸油能力较强,而且可以重复使用。除了聚丙烯材料外,人们还研究用聚酯类的聚合物和聚氨酯共混、造粒后熔融喷丝制备高性能聚合物纤维,这类纤维材料除了对黏度较高的原油、成品油具有较好的吸油能力外,还对苯、甲苯等有机物具有较好的吸附性能,拓展了吸油材料的应用功能和范围。但此类材料由于化学交联困难,通常通过物理交联或者后交联方式,材料吸油后膨胀较大,导致强度大大降低,限制了其广泛的使用。

(4) 天然材料改性吸油材料

高聚物的吸油材料虽然吸油性能出色、强度普遍较高,但存在不易降解、使用后易造成二次污染等问题。因此一直以来,人们尝试通过天然的植物纤维经过改性制备高吸油材料^[26-30]。常见的改性材料有植物秸秆、蔗渣和木棉等。这些天然材料主要成分是纤维素,含有大量的可化学改性基团,通过改性后具备了质轻、多孔、亲油性好、廉价等优点,并且材料使用后在自然界可以自然降解,降低了对环境造成二次污染的可能性。通过天然材料的改性制备高吸油材料,对变废为宝和农业经济的深度拓展实现双赢。

1.1.1.2 高吸水材料

高吸水材料是指能吸收自身质量几百倍甚至上千倍水的材料,通常是以丙烯酸为主要原料,通过聚合反应制备的高分子功能材料,也被称为高吸水树脂。其内部一般含有羟基等亲水性特强的基团,并且内部分子结构具有一定的交联度,

因此在大量吸水的同时也不溶于水，具备了很好的保水能力。高吸水树脂由于其吸水性能好、价格便宜、安全性能好，目前已经被广泛应用于一次性尿不湿和妇女卫生用品中，同时由于其保水性能优异，也逐渐在农业、园艺方面实现了应用，如节水灌溉，降低植物死亡率，提高土壤保水、保肥能力，提高农作物发芽率，花卉保水等领域。

高吸水树脂按照其原料来源一般分为淀粉类、纤维素类和合成树脂类三大类，具体如下^[31-44]。

(1) 淀粉类

淀粉分子含有大量羟基，可利用羟基的各种反应活性与亲水性单体或者水解得到的亲水性的单烯类单体反应、聚合，制得吸水性树脂。淀粉类吸水树脂主要有淀粉接枝丙烯腈类吸水剂、淀粉接枝丙烯酸类吸水剂、淀粉接枝其他含有不饱和单体类吸水剂三类。

(2) 纤维素类

天然纤维素和淀粉一样，同样含有大量的羟基，具有一定的吸水性，但其吸水能力不够强，特别是在受到一定压力时，其吸水性能几乎接近于零，因此，通过化学改性使其具有更强或者更多的亲水基团，同时，又使它保持纤维本身具有的大的表面积和多孔细管性能。由于纤维素与淀粉在化学结构上有很大的相似，因此淀粉接枝共聚制备高吸水树脂的工艺多可使用于纤维素的接枝共聚。

(3) 合成树脂类

自从发现淀粉和纤维素接枝聚合物具有良好的吸水性能后，欧美各国、日本相继开展了以合成方法制备高吸水材料的研究，单体来源主要有聚丙烯酸类、聚丙烯腈类、聚丙烯酰胺类、聚乙烯醇类等。由于丙烯酸原料具有无毒性及环保的优势，因此交联的聚丙烯酸盐聚合物被认为是应用最广泛的合成树脂系吸水材料。目前用于医药卫生用品的大部分材料是聚丙烯酸盐类高吸水聚合物。与其他类型高吸水树脂相比，该类聚合物除了具备高吸水性能外，还具有生产成本低，工艺简单，产品质量稳定，长时间储存不会变质等特点，因此交联的聚丙烯酸盐聚合物成为目前合成产品的主流。

1.1.1.3 重金属吸附材料

重金属吸附材料是指具有发达孔隙结构、高比表面积和表面富含能和重金属离子络合的官能团的固体材料。通过吸附材料处理重金属离子具有二次污染少、无淤泥产生、吸附材料可重复利用、吸附选择性高等优点。目前，在废水处理中应用的重金属吸附材料按照其原料来源可分为碳质吸附材料、无机吸附材料、高分子吸附材料、生物吸附材料以及两种和两种以上吸附材料复合而成的新型材料，其中后三种材料的使用较为广泛^[45-55]。

(1) 重金属高分子吸附材料

高分子材料有天然和人工合成之分。天然高分子是指天然存在于动植物和微

生物体内的大分子有机化合物,具有天然来源、储量大、富含功能团、易生物降解、对环境无污染等优点。作为吸附材料用在废水处理中的天然高分子主要有淀粉、纤维素、木质素、甲壳素、壳聚糖、海藻酸等。

人工合成的高分子吸附材料在废水处理中最常用的就是各种功能性树脂如离子交换树脂,螯合树脂等。树脂因其具有较高的吸附能力、高的机械强度、更易于分离和重复使用等优势,成为一种高效和具有发展潜力的吸附材料。

(2) 重金属生物吸附材料

采用生物法吸附去除废水中的重金属,是近年来研究的热点之一。生物吸附材料主要是指各种微生物(活体,死体及其衍生物)和各种农林渔业的副产物或废弃物,虽然它们具有一定的吸附能力,但是由于活性组分含量较低,吸附能力有限,通常需要经过处理后,才能应用于废水处理中。微生物类吸附剂,要经过培养、驯化、操作条件优化等过程,如果采用活体微生物还要供给营养和避免重金属的毒害效应。粉末级别的生物吸附剂经常具有粒径小,机械强度弱,难以分离,质量损失和低密度等缺点。这些缺点使其难以用在固定床或其他持续流动系统来处理各种来源的废金属。此外,当使用生物吸附剂(如原始海藻)时,一些有机物如碳水化合物和蛋白质在处理过程中可能发生流失,造成水体总有机碳(TOC)值增大。

(3) 复合型重金属吸附材料

复合型重金属吸附材料通常是指将两种及两种以上的不同材料通过一定方法复合形成的具备吸附重金属功能的新型材料。它对某些特定离子或分子具有选择性亲和作用,其优异性能是单一材料所不具备的。从材料的来源可将复合型吸附材料划分为有机/有机型,有机/无机型,无机/无机型。有机材料通常包括天然高分子如纤维素、甲壳素、木质素、壳聚糖等;合成高分子如离子交换树脂、吸附树脂和高分子螯合剂。而无机材料则种类繁多,常采用的有黏土矿物类如高岭土、蒙脱土、膨润土、凹凸棒、海泡石等;硅胶类如多孔的二氧化硅等;金属及其氧化物类如四氧化三铁、三氧化二铝、氧化镍、氧化钴、二氧化钛和二氧化锰等。

1.1.2 按化学结构性质分类

吸附材料按照其化学结构性质,可以分为无机吸附材料、有机吸附材料和碳质吸附材料(见表1-1)。由于碳质吸附材料包含无机材料和有机材料,因此本书将碳质吸附材料单列为一类^[56]。

表 1-1 吸附材料按化学结构性质分类

无机吸附材料	天然无机吸附材料	天然沸石、黏土、蛭石、膨润土等
	天然改性无机吸附材料	改性沸石、改性白土等
	合成无机吸附材料	硅胶、活性氧化铝

有机吸附材料	天然有机吸附材料	有机膨润土、木纤维、稻草、木屑等
	天然改性有机吸附材料	改性淀粉、改性纤维素等
	合成高分子吸附材料	大孔树脂、高吸水高分子材料、吸油树脂、离子交换树脂等
碳质吸附材料	活性炭	—
	碳纤维	—
	炭化树脂	—
	石墨烯类	—

(1) 无机吸附材料

无机吸附材料由天然、天然改性和合成无机吸附材料三类组成，具有成本低、来源广等优点。常见的天然无机吸附材料有黏土、珍珠岩、蛭石、膨胀页岩和天然沸石等，根据材料来源分为矿物类和黏土类两种：矿物类吸附材料可用来吸附各种类型的烃、酸及其衍生物、醇、醛、酮、酯和硝基化合物；黏土类吸附材料能吸附分子或离子，并且能有选择地吸附不同大小的分子或不同极性的离子。天然无机材料制成的吸附剂主要是粒状的，其使用受刮风、降雨、降雪等自然条件的影响。天然改性无机吸附材料是由前述材料通过化学改性活化而成，经过化学改性后的无机材料的吸附性能进一步提高。合成无机吸附材料，目前市场上常见的以硅胶和活性氧化铝为主。硅胶是一种坚硬、无定形链状和网状结构的硅酸聚合物颗粒，分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，为一种亲水性的极性吸附剂，它是用硫酸处理硅酸钠的水溶液生成凝胶，水洗除去硫酸钠后经干燥得到的玻璃状的硅胶，它主要用于干燥、气体混合物及石油组分的分离等。工业上用的硅胶分成粗孔和细孔两种，粗孔硅胶在相对湿度饱和的条件下，吸附量可达其自身质量的80%以上，而在低湿度条件下，吸附量大大低于细孔硅胶。另外一种较常见的合成无机吸附材料是活性氧化铝，由铝的水合物加热脱水制成，它的性质取决于最初氢氧化物的结构状态，一般都不是纯粹的 Al_2O_3 ，而是部分水合无定形的多孔结构物质，其中不仅有无定形的凝胶，还有氢氧化物的晶体。由于它的毛细孔通道表面具有较高的活性，故又称活性氧化铝。它对水有较强的亲和力，是一种对微量水深度干燥用的吸附剂。

(2) 有机吸附材料

有机吸附材料也分为天然、天然改性和合成有机吸附材料三种类型，其中天然有机吸附材料有木纤维、玉米秆、稻草、木屑、树皮、花生皮等，它们可以从水中除去油类和与油相似的有机物，具有价廉、无毒、易得等优点，但吸附量极低、对黏度较高油品吸附能力有限且再生困难。天然有机吸附材料起到吸附作用