

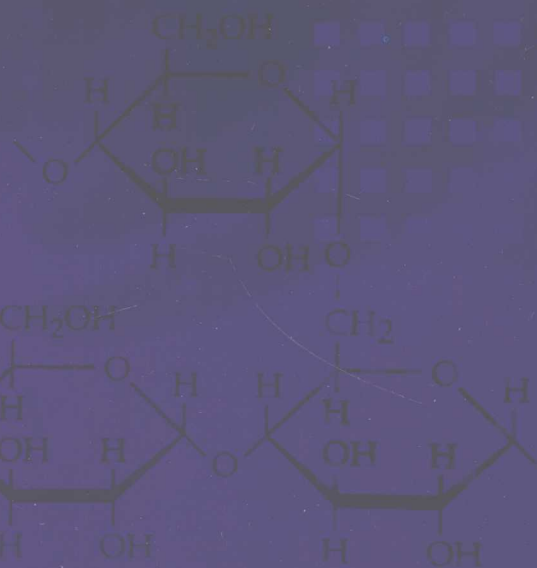
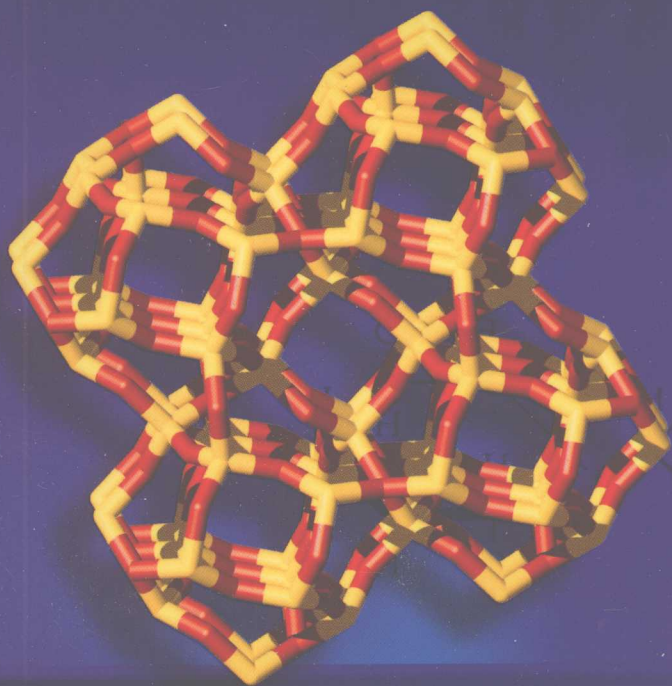
曲荣君 等编著



JINSHU LIZI XIFU CAILIAO
ZHIBEI JIEGOU XINGNENG

金属离子吸附材料

制备·结构·性能



化学工业出版社

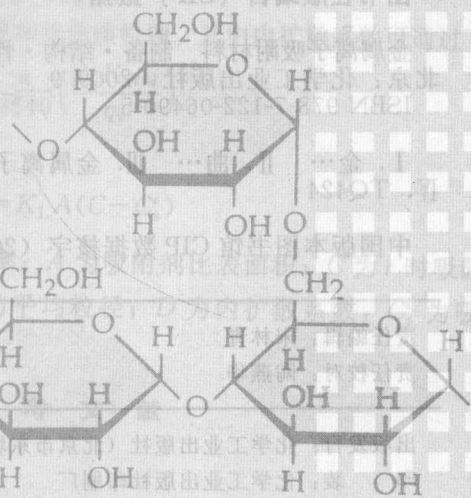
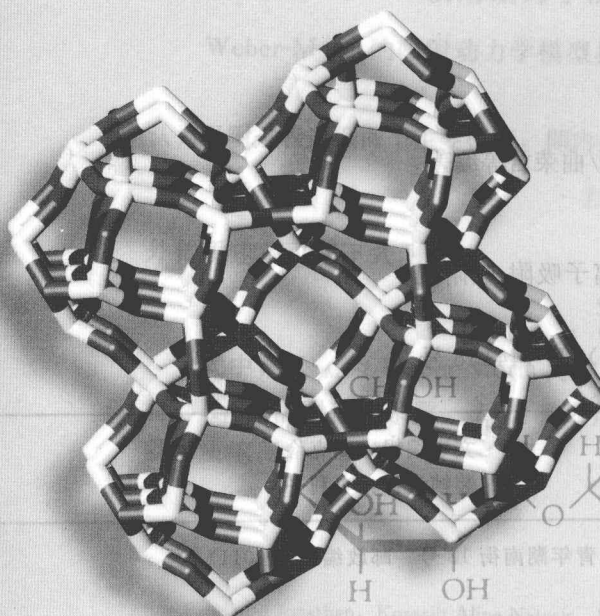
曲荣君 等编著



JINSHU LIZI XIFU CAILIAO
ZHIBEI JIEGOU XINGNENG

金属离子吸附材料

制备·结构·性能



化学工业出版社

· 北京 ·

金属离子吸附材料是一类对金属离子具有高度吸附选择性的新材料。本书系统介绍了近 20 年来无机、有机高分子金属离子吸附材料的详细合成方法、吸附性能及其在含有毒金属离子废水处理、贵金属回收等领域中的具体应用。

本书可供环保、冶炼、电镀、医药、染料、化工、分析化学等领域的科研人员、工程技术人员和高校教师、本科生及研究生阅读与参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

金属离子吸附材料 制备·结构·性能/曲荣君等编著.
北京: 化学工业出版社, 2009.9
ISBN 978-7-122-06490-5

I. 金… II. 曲… III. 金属离子-离子吸附-吸附剂
IV. TQ424

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 144138 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 史利平

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 装: 化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 21½ 字数 552 千字 2009 年 11 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: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

一直希望能出一本专著，一本关于螯合吸附剂方面的专著，但一旦真的决定要付诸实施，又觉得底气有些不足，毕竟出专著是要有些理论功底的，并且我们一直认为出专著应该是那些功成名就、德高望重、白发苍苍的老科学家的专利。另外，出专著会耗费大量的精力，现在的教学科研工作又这么繁重，没有太多完整的时间，所以出专著这个事一直没能提到议事日程上来，这个愿望也一直没能实现。

促使我们下决心出版这本专著主要有两个原因，一是因为我们这个课题组搞了十余年的螯合吸附剂研究，发表了百余篇论文，阅读了无数的文献资料，现在似乎也该出本书对前一阶段的工作做个小结了。另外一个原因是，常常收到国内外同行的来信，希望我们能为他们提供我们所合成的一些吸附材料的详细数据。关于后面一个原因我们也有同样的感受，在阅读一些专著或资料时，经常看到一些好的创意时，却没有详细资料介绍，总感觉意犹未尽。既然如此，我们为什么不自己出一本这样的书呢？恰好，在一次出席学术会议时，碰上了曾帮我们出版材料化学实验教材的化学工业出版社的几位编辑同志，跟他们聊起这个想法，他们觉得专著也不一定非得有多深奥的理论，最重要的是对读者的科研教学工作有独特的参考价值。我们觉得很有道理。于是，回来跟课题组的几个成员一商议，大家都觉得应该说干就干！

最初，曾想把这本书命名为“螯合树脂”，大家觉得这名字太专业，范围限定得太窄；后来又想命名为“吸附剂化学”，又觉得这名字范围太广，怕误导了读者；最后，觉得命名为“金属离子吸附材料”比较贴切，这样既限定了吸附剂的使用范围，不会使人误解，同时又可以跟热门的“材料”扯上关系，算是一举两得！

众所周知，随着世界经济的飞速发展，冶炼、电解、电镀、医药、染料等行业每年都需要排放大量含重金属离子的工业废水。由于重金属污染物无法被生物降解和破坏，因此，一旦排入环境将会成为永久性污染，特别是这些重金属离子通过土壤、水、空气，尤其是食物链，进入包括人体在内的生物体内，对人类及其他生物的生存造成严重危害。另外，随着贵金属资源的日益枯竭，对于贵金属离子的回收利用也日益受到人们的重视。目前，对于含重金属离子污水的处理以及贵金属的回收有很多方法，如化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、膜过滤法以及吸附法等，其中吸附法被认为是最好的方法之一。

金属离子吸附材料是在离子交换树脂基础上发展起来的能与金属离子形成螯合物的一类无机或有机功能材料，具有选择吸附性好、吸附容量大、吸附速度快、机械强度高、化学稳定性好等特点。有关金属离子吸附材料方面的介绍已经有一些专著出版，但其中大部分仅把它作为功能高分子材料的一种来介绍，内容也主要偏重于有关原理方面，吸附材料主要以聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇等合成高分子及少量壳聚糖、纤维素、淀粉等天然高分子等传统类型为主，而对于目前发展迅速的无机类吸附材料却很少提及。目前，市场上专门以金属离子吸附材料为主的专著尚不多见。

本书共分八章，除了对传统的有机高分子吸附材料，如酚醛树脂基吸附材料、聚苯乙烯-二乙烯苯基吸附材料、聚丙烯腈吸附材料、聚丙烯酸酯吸附材料、淀粉基吸附材料、纤维素基吸附材料、壳聚糖基吸附材料的近 20 年的进展做了介绍外，还对无机吸附材料做了

详细介绍。同时，本书还花了大量篇幅介绍有关材料的详细合成细节，我们认为，这样对读者更有参考价值。为了节约篇幅，没有对金属离子吸附材料的发展历史进行介绍，而吸附理论方面也只是以附录的形式介绍了几种文献中常用的吸附等温方程以及吸附动力学方程。本书既可以作为博士生、硕士生和大学科研人员的参考书，又可作为企业应用和开发新产品、新技术的参考资料。

本书由鲁东大学化学与材料科学学院曲荣君、殷平、纪春暖编著，陈厚、邢国秀、郭磊、孙昌梅、王春华、高静静等参与编写和收集资料。

本书在编写过程中，得到了山东省自然科学基金（编号 Y2007B19）、山东省中青年科学家奖励基金（编号 2008BS04011、2007BS08027）、鲁东大学校级创新团队建设项目（编号 08-CXA001）的资助。本书在出版过程中参考了国内外相关书刊，在此对有关作者表示衷心感谢！同时还得到了化学工业出版社编辑的大力支持和帮助，一并致以深深的谢意！

囿于作者的水平，书中的缺点与疏漏在所难免，恳请读者批评指正。

编著者
2009 年 5 月

目 录

第 1 章 无机吸附材料	1
1.1 活性炭和碳纳米管	1
1.1.1 活性炭	1
1.1.2 碳纳米管	4
1.2 氧化物	10
1.2.1 金属氧化物	10
1.2.2 二氧化硅	14
1.2.3 纳米氧化物	31
1.3 黏土	32
1.3.1 膨润土(蒙脱石)	32
1.3.2 高岭土	35
1.3.3 海泡石	36
1.3.4 蛭石	37
1.3.5 硅镁石	38
1.3.6 绿坡缕石	38
1.4 沸石分子筛	40
1.5 类分子筛材料磷酸盐	42
1.5.1 天然磷酸盐	43
1.5.2 合成磷酸盐	44
1.6 无机吸附材料的研究展望	50
参考文献	50
第 2 章 酚醛树脂基吸附材料	58
2.1 以苯酚及其衍生物为基体的酚醛型 离子交换/螯合树脂	58
2.2 醚化酚醛型离子交换/螯合树脂	67
2.3 含冠醚的酚醛型离子交换/螯合树脂	69
参考文献	71
第 3 章 聚苯乙烯-二乙烯苯基吸附材料	74
3.1 含氮、氧、硫、磷等配位原子或配位 基的吸附材料	75
3.2 含氮、硫原子等杂环功能基的 吸附材料	113
3.3 以含氮、硫假冠醚及杯芳烃为功能 基的吸附材料	120
3.4 以悬臂键连螯合功能基的吸附材料	130
参考文献	139
第 4 章 聚丙烯腈吸附材料	146
4.1 直接功能化法制备 PAN 螯合纤维	146
4.1.1 制备胺胍型螯合纤维	146
4.1.2 制备含氮硫等多配位杂原子的 螯合纤维	147
4.1.3 制备脒盐纤维	151
4.1.4 制备硫脲型螯合纤维	153
4.1.5 制备多胺基螯合纤维	153
4.2 接枝功能化法制备 PAN 吸附材料	153
4.2.1 纤维基体	153
4.2.2 淀粉基体	165
4.2.3 壳聚糖基体	169
4.2.4 木粉基体	171
4.2.5 橡胶粉基体	172
4.3 共聚功能化法制备 PAN 吸附材料	172
4.3.1 共聚功能化法制备 PAN 螯合 树脂	172
4.3.2 共聚功能化法制备 PAN 螯合 纤维	180
参考文献	183
第 5 章 聚丙烯酸酯吸附材料	188
5.1 天然高分子改性的聚丙烯酸酯吸附 材料	188
5.1.1 淀粉接枝聚丙烯酸酯吸附材料	188
5.1.2 壳聚糖接枝聚丙烯酸酯吸附 材料	190
5.1.3 纤维素接枝聚丙烯酸酯吸附 材料	191
5.1.4 聚蔗糖丙烯酸酯吸附材料	193

5.2 水凝胶型丙烯酸酯吸附材料	194	5.3.2 接枝共聚制备聚丙烯酸酯吸附材料	202
5.3 共聚合制备聚丙烯酸酯高分子吸附材料	199	5.3.3 一般共聚的丙烯酸酯吸附材料	203
5.3.1 交联共聚制备聚丙烯酸酯吸附材料	199	5.4 聚丙烯酸酯吸附材料研究新进展	206
		参考文献	206
第6章 淀粉基吸附材料	209		
6.1 淀粉及其衍生物	209	6.2.2 阴离子淀粉吸附剂	230
6.1.1 淀粉	209	6.2.3 阳离子淀粉吸附剂	233
6.1.2 淀粉的变性	212	6.2.4 非离子淀粉吸附剂	235
6.2 淀粉基重金属离子吸附剂	215	6.2.5 接枝淀粉吸附剂	236
6.2.1 两性淀粉吸附剂	216	参考文献	236
第7章 纤维素基吸附材料	239		
7.1 纤维素及其衍生物	239	7.2.4 醚化纤维素吸附剂	250
7.1.1 纤维素	239	7.2.5 接枝纤维素吸附剂	253
7.1.2 纤维素的改性	240	7.2.6 纤维素与其他生物质共混微球吸附剂	257
7.2 纤维素基重金属离子吸附剂	243	7.3 改性纤维素的再生	258
7.2.1 酯化纤维素吸附剂	244	7.4 展望	259
7.2.2 卤素取代纤维素吸附剂	249	参考文献	261
7.2.3 氧化纤维素吸附剂	249		
第8章 壳聚糖基吸附材料	265		
8.1 壳聚糖珠体材料	266	8.5 壳聚糖基纳米复合材料	318
8.2 壳聚糖改性树脂	288	8.6 其他壳聚糖基吸附材料	321
8.3 壳聚糖膜材料	310	参考文献	328
8.4 壳聚糖基水凝胶	314		
附 文献中常用的等温吸附方程及动力学方程	333		
1 等温吸附方程	333	2.1 准一级动力学模型	336
1.1 双参数等温方程	333	2.2 准二级动力学模型	337
1.2 三参数等温方程	335	2.3 Weber-Morris 吸附动力学模型	337
1.3 多组分金属的吸附	336	参考文献	337
2 吸附动力学方程	336		

第 1 章

无机吸附材料

随着经济的快速发展,冶炼、电解电镀、医药、染料等企业每年都要排放大量含重金属离子的工业废水,它们通过土壤、水、空气,尤其是食物链,对人类的身心健康产生了严重危害。由于重金属污染物很难被分解和破坏,一旦排入环境将导致永久性污染。因此,工业废水的处理问题日益引起了国内外科研工作者的关注,人们对处理这类污染物十分谨慎和重视,并且正在积极探索各种有效的治理途径。常见的治理方法包括化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、膜过滤法和吸附法等,其中吸附法作为重金属离子工业废水处理应用中一种重要的物理化学方法,因其成本低、效果好、可操作性强而被广泛应用。从广义上来讲,一切固体物质的表面都具有吸附作用,但实际上只有具有很大大比表面并且具有相应活性的多孔材料才有着明显的吸附作用,可用作吸附剂。所选择的吸附材料要达到工业应用的要求,就需要其吸附能力强、吸附选择性好、易再生、机械强度高、化学稳定性好且价廉易得。

在重金属废水处理过程中,应用的吸附材料有木质素类和壳聚糖类等生物质类吸附材料、黏土和沸石等地质类材料、聚乙烯基树脂和硅胶基树脂等合成类材料。在这一章里,我们将介绍活性炭、金属氧化物、黏土、沸石分子筛等无机吸附材料处理含重金属废水的效果和研究进展。

1.1 活性炭和碳纳米管

1.1.1 活性炭

活性炭是以煤、木材、果壳等为原料烧制而成的炭化物,经过专业的活化处理后可形成丰富的微孔。它是以石墨结构为基础的无定形碳,具有高度发达的孔隙结构和高的比表面积,其表面含有一定量的含氧官能团,可再生重复使用,其对重金属吸附效果已被论证,是广泛使用的吸附剂之一。目前全世界活性炭的年产量以百万吨计,其中大约 50%~60%用于水处理。一般在水处理中使用的活性炭,其比表面要求不一定很大,但是应具有较多的过渡孔隙以及较大的平均孔径。活性炭可同时吸附多种金属离子,吸附容量大,且机械强度良好,但是活性炭价格贵,使用寿命短,操作费用高。

目前,人们普遍认为活性炭对金属离子的吸附机理是金属离子在活性炭表面的离子交换吸附,同时还有金属离子同其表面含氧基团之间的化学吸附以及金属离子在其表面沉积而产生的物理吸附。在活性炭对重金属离子吸附研究中,Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式是最常用的两个依靠大量实验结果提出的经验式。S. Chander 等^[1]通过研究由多种原料得到的活性炭对 Fe^{2+} 以及多金属离子的吸附,结果发现 Langmuir 吸附等温式可较好地

模拟活性炭对单离子的吸附,而 Freundlich 吸附等温式可对多个共存金属离子的吸附模拟得较好。

活性炭原料来源非常广泛,大多数含碳物质都可以用来制备活性炭,且不同的原料种类和对其吸附性能有明显的影响。早在 1984 年, C. P. Huang 等^[2]就研究了不同品牌的粉状活性炭 PAC(如 Nuchar SA 和 SN)对 Hg^{2+} 的去除效果,结果发现对 0.2mmol/L Hg^{2+} 体系、pH 在 4.0~5.0 范围内,去除率可以高达 99%~100%。A. Netzer 等^[3]使用粒状活性炭 GAC 对水溶液体系中的铜离子和钴离子的吸附也进行了类似研究,根据报道,GAC 对这两种金属离子的吸附容量明显不同。在 pH 为 4.0 和相同金属离子浓度 ($10\mu\text{L/L}$) 的条件下,GAC 对铜离子的去除率可达到 99%,而对钴离子的去除率只能达到 93%。

在使用活性炭吸附水溶液体系中的重金属离子的应用过程中,除了要求活性炭的吸附容量大和吸附速度快之外,对它的选择性和抗干扰性也需要加以考虑。这就需要采用一定的方法处理活性炭,使其表面官能团的性质以及数量发生明显的变化,以达到改善其性能的目的。一般地,使用不同的改性方法所得到的活性炭的性能是有区别的。

Shenmin Zhu 等^[4]用大米壳为基的活性炭(RHC)进行聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯[Poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate), PDMAEMA]官能化处理得到的复合材料(PDMAEMA-RHC)可作重金属的吸附剂。他们对该材料进行了表征,并研究了其对 Cu^{2+} 的吸附性能。结果发现 PDMAEMA-RHC 的孔径和比表面积都很大,分别为 3.8nm 和 $789\text{m}^2/\text{g}$,基底上覆盖 PDMAEMA 的量达到 12%(质量)。该吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附遵循 Langmuir 等温方程式,1g 吸附剂可以吸附溶液体系中 31.46mg Cu^{2+} ,分析其有效的吸附性能主要来源于由大表面引起的物理吸附以及因聚合物官能团带来的化学吸附两者的组合(图 1-1)。

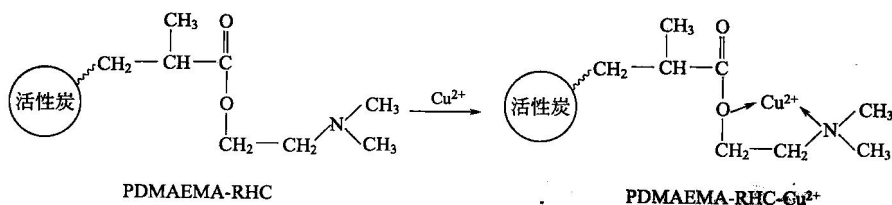


图 1-1 螯合聚合物的结构示意图 (pH=6, 金属离子初始浓度=20mg/L)

典型制备方法:将大米壳洗净烘干后在氮气存在的条件下于 450°C 进行炭化,然后与氢氧化钠以 $\text{NaOH}:\text{C}=3:1$ 的比例于 400°C 脱水处理 25min,再将温度升至 750°C 活化处理 90min,最后将活化样品研磨、洗涤,并在 120°C 干燥就得到活性炭(RHC)。将所得到的 RHC 放入 63%硝酸溶液中于 80°C 搅拌 3h,然后洗涤干燥。再加入到溶有 0.075g PDMAEMA 的 2mL 乙醇溶液中,将该混合物置于密封瓶中在 0°C 进行渗透处理 24h,再于氮气存在情况下 80°C 加热 24h。最后用乙醇洗涤产品,就得到活性炭复合吸附剂 PDMAEMA-RHC。

Mustafa Imamoglu 等^[5]用 ZnCl_2 活化过的榛子壳 973K 在氮气中热解制备的活性炭(ACHH),其 BET 表面积为 $1092\text{m}^2/\text{g}$ 。它对水溶液的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附效果明显依赖于 pH、ACHH 的用量、接触时间以及初始浓度这些因素。由 Langmuir 等温方程式得到它对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量分别可达到 6.645mg/g 和 13.05mg/g。

典型制备方法:将榛子壳用蒸馏水洗净,378K 烘干后在研钵中研碎。然后取 40g 颗粒状榛子壳浸渍在含有 20g ZnCl_2 溶液中 24h,378K 干燥去水 24h,放入不锈钢管中 973K 氮气气氛中热解处理。将冷至室温的活性炭置于 3mol/L 盐酸溶液中煮沸,该过程重复 2 次后过滤,用蒸馏水洗涤活性炭直至不含氯离子,最后将所得产品在 378K 干燥 2h。

R. Baccar 等^[6]使用磷酸做脱水剂来对突尼斯橄榄废料饼进行化学活化, 优化实验主要参数制得活性炭, 再用 KMnO_4 进行氧化修饰以加强其对重金属离子的吸附能力。柱吸附测试显示活性炭可高效能地将 KMnO_4 还原为 MnO_2 , 并将其浸渍在可吸附的表面, 优化活性炭还原 KMnO_4 的量超过 37.9mg/g 。 KMnO_4 氧化处理过的活性炭对 Cu^{2+} 的吸附量可达到 35.3mg/g , 是未处理过活性炭的大约 3 倍。

典型制备方法: 将 40g 压榨的突尼斯橄榄废料饼用 60% (质量) 磷酸溶液进行脱水处理, 磷酸与前驱物之间的浸渍比率为 1.75 , 浸渍温度和时间分别为 104°C 和 2h 。然后将浸渍过的材料在氮气气氛 450°C 于管式炉里的圆桶形不锈钢反应器中进行热解, 时间为 2h 。冷至室温后, 将所得的活性炭用蒸馏水洗至中性, 在 105°C 干燥过夜, 研磨至其颗粒大小在 $100\sim 160\mu\text{m}$ 再对其进行修饰。所得到的活性炭被转移至实验柱中, 其底部填有玻璃棉, 事先加入了蒸馏水。将 10^{-3}mol/L KMnO_4 ($\text{pH}=6.06$) 溶液泵入柱体, 之后用蒸馏水洗涤两次。

Xiaoqin Liu 等^[7]研究了由花生壳磷酸活化制备的活性炭 (PAC) 对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附, 还探讨了硝酸氧化处理吸附剂对其吸附 Pb^{2+} 的影响。研究结果发现吸附数据与 Langmuir 吸附模型吻合得很好, PAC 对 Pb^{2+} 的吸附是商用 GAC 的 10.3 倍, 其吸附 Pb^{2+} 的机理可用离子交换模型和 Bronsted-Lowry 酸碱模型进行解释说明。用 20% 硝酸氧化过的活性炭 (PAC-N2) 吸附 Pb^{2+} 的能力更强, 可达到 35.5mg/g , 分析原因主要是在于孔道的扩大、含氧官能团的增加以及碳表面亲水性的加强。

典型制备方法: 将花生壳研磨至 $0.85\sim 2.00\text{mm}$ ($10\sim 20$ 目), 以质量 $1:1$ 的比例与 58% 的磷酸混合后搅拌 2h , 转入不锈钢管后放至管式加热炉。在氮气气氛中 550°C 加热 2h , 自然冷却至室温后将其研磨至 1mm 以下, 再用 0.1mol/L 盐酸溶液、蒸馏水洗涤。最后于 150°C 真空干燥过夜得到产品 PAC。花生壳活性炭用不同含量 (5% 、 20% 、 50%) 硝酸处理, 在 90°C 搅拌约 2h 。混合物冷却后, 用蒸馏水洗至无硝酸根离子。处理后的产品依次表示为 PAC-N1、PAC-N2 和 PAC-N3。

活性炭纤维 (ACF) 是继粉状活性炭 (PAC)、粒状活性炭 (GAC) 之后的新一代高新吸附材料, 它的化学组成及官能团与传统活性炭存在着一定的差异, 与之相比具有特异性, 其吸附能力更强。在结构上, GAC 有微孔、过渡孔以及大孔之分, 而 ACF 只有微孔, 是一种典型的微孔炭。而硝酸氧化改性方法可显著增加活性炭表面酸性基团的含量, 提高其表面亲水性, 并使得活性炭的结构塌陷和比表面减少。M. Streat 等^[8]使用硝酸氧化处理的活性炭纤维 ACF 来去除 Cd^{2+} , 因为存在更多 Cd^{2+} 正电荷与 ACFs 负电荷之间的静电吸引, 所以经过氧化处理的 ACFs 具有明显增加的离子交换容量。在 pH 为 $5.0\sim 6.0$ 条件下, 其对 Cd^{2+} 的最大吸附容量可达到 146mg/g 。

Soo Han Kwon 等^[9]使用沥青基碳纤维和椰子壳基颗粒活性炭作为 ACF 和 GAC, 用 1.0mol/L 硝酸溶液和 KOH 溶液分别对其进行处理, 结果它们对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力都有所加强, 原因主要是酸处理后会增加含氧官能团, 而碱处理后增加了微孔的数目。

典型制备方法: 将 ACF 和 GAC 反复用蒸馏水冲洗直至溶液的 pH 不变, 再于 80°C 干燥过夜。酸处理: 干燥过的 ACF 和 GAC 中分别加入 1.0mol/L 硝酸溶液加热煮沸 3h , 再用蒸馏水洗涤, 于 80°C 干燥过夜。碱处理步骤同上, 只是将 1.0mol/L 硝酸溶液替换为 1.0mol/L KOH 溶液。

Motoi Machida 等^[10]用负载 ZnO 的活性炭 (ZnO-GAC) 吸附水溶液中的铅离子, 实验结果说明负载 ZnO 的活性炭由于增加了介孔表面积从而使得比表面积有所增大, 而且由其对于铅离子吸附等温线数据计算出的吸附位数目与所负载的 ZnO 的量非常接近, 但是比在

ZnO 颗粒表面的羟基基团和由活性炭氧化处理所引入的羧基的数目要小得多。分析吸附原理, 其中起吸附作用的表面官能团主要是氧化物表面所形成的羟基, 这不同于氧化活性炭的情况, 后者主要是依靠表面的羧酸基团。

典型制备方法: 吸附剂基底用的是由椰子壳制成的商用颗粒活性炭 (GAC), 用去离子水反复煮沸直至溶液的 pH 不变。然后于 110℃ 过夜干燥, 再在 350℃ 空气中煅烧 4h, 之后将其放于干燥器中冷却。ZnO 负载于 GAC 上的具体操作是将处理过的 GAC 浸泡于含有锌离子的 15.3mmol/L 硝酸锌溶液中, 含有 7.0g 活性炭的 500mL Zn(II) 溶液在 100r/min 转速下搅拌 7 天, 使之达到平衡态, 之后进行过滤, 110℃ 干燥后在空气中于 350℃ 焙烧 2h, 这样循环处理 4 次以增加氧化锌的负载量, 所得到的负载 ZnO 的活性炭表示为 ZnO-GAC。

A. Uyanik 等^[11]使用固化鞣酸的活性炭来吸附水溶液中的 Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(III) 重金属离子, 先后研究了 pH、接触时间、投放吸附剂量、吸附能力以及吸附等温线等内容。在他们所优化出的吸附条件下, 这些金属离子的吸附百分比分别是 Cu(II) (23.5%)、Cd(II) (17.8%)、Zn(II) (14.0%)、Mn(II) (11.3%) 和 Fe(III) (17.9%)。固化鞣酸的活性炭虽然比未固化的活性炭对金属离子的吸附量大, 但是两种吸附材料对这些金属离子的亲和力顺序是相同的, 即 Cu(II) > Fe(III) > Cd(II) > Zn(II) > Mn(II)。在研究条件下, 固化鞣酸的活性炭在单离子体系中的吸附量顺序为: Cu(2.23) > Fe(1.77) > Cd(1.51) > Zn(1.23) > Mn(1.13), 而在含铜离子的二元竞争体系中吸附量的顺序为: Fe(1.56) > Cd(1.48) > Zn(1.19) > Mn(1.11)。单离子体系的吸附数据用 Langmuir 等温式和 Freundlich 等温式进行关联, 结果发现 Langmuir 等温模型拟合得更好。分析该吸附材料对金属离子的吸附机理, Uyanik 等认为是离子交换、形成配合物以及表面吸附过程共同作用的结果。此外, 他们还发现使用 0.1mol/L HCl 可以解吸金属离子而并不破坏吸附剂。

典型制备方法: 将商用未处理的颗粒活性炭 (GAC) (20~60 目) 浸于 5mol/L HCl 溶液中几个小时后, 用去离子水彻底清洗干净, 于 105℃ 干燥后放入 CaCl₂ 干燥器中备用。将已知量处理过的活性炭加入到 5mg/L 50mL 的鞣酸溶液中, 在 pH 为 4.0 条件下连续振荡 1h。离心分离后将固相洗涤、干燥 (105℃) 备用。为有效吸附金属离子, 每克活性炭所固化鞣酸的最佳值为 1.69mg/g。

1.1.2 碳纳米管

作为一种新型的碳材料, 碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs) 自 1991 年被合成以来^[12]在世界范围内成为一个研究热点, 日益受到人们的关注。其所具有的小尺寸、大比表面积、高机械强度、特殊的电性质、高的化学稳定性等优点, 使之在诸如储氢、催化等许多领域有着广阔的应用前景。碳纳米管有两种类型: 一种是单壁 CNTs (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs), 由一层石墨片沿轴向卷曲成圆柱状, 两端由半球形的端帽封闭; 另一种是多壁 CNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs), 由多层石墨卷曲而成, 各柱面在电子显微镜下表现为左右对称的平行条纹, 截面为同心的圆环。碳纳米管的中空和纳米层状结构使其也成为一种理想的吸附材料。Yanhui Li 等^[13]使用碳纳米管上负载无定形氧化铝的复合材料来吸附水溶液中的氟有很好的效果, 其吸附量是 AC-300 碳的 13.5 倍, 是 γ -Al₂O₃ 的 4 倍。它对于水溶液体系中的重金属离子也有着优异的吸附性能, 下面详细介绍碳纳米管吸附重金属离子方面的近期相关研究成果进展。

2002 年, Yanhui Li 等^[14]研究了浓硝酸氧化的 CNTs 对 Pb²⁺ 吸附, 结果发现吸附效果的好坏明显依赖于溶液的 pH 和碳纳米管的表面状态。在实验条件为 pH = 5.0、C₀ =

10mg/L、吸附剂用量 0.05g、 $V_{\text{溶液}}=100\text{mL}$ 时，平衡吸附量可达到 17.5mg/g(表 1-1)。该 CNTs 对 Pb^{2+} 的吸附可很好地符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式。其典型制备方法为：在陶瓷管式炉中，于 750℃使用 Ni 颗粒作催化剂催化裂解丙烯-氢气 ($\text{C}_3\text{H}_6 : \text{H}_2 = 2 : 1$) 混合物进行合成。将所得到的 CNTs 分散到浓硝酸中，并于 140℃条件下回流 1h。

表 1-1 碳纳米管 (CNTs) 的吸附容量 单位: mg/g

碳纳米管材料	文献	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{6+}	Co^{2+}	吸附条件
acid-refluxed CNTs	[14]	17.5					pH=5.0; 室温 $C_0=10\text{mg/L}$; CNTs 用量: 0.05g/100mL
Xylene-Fe-800℃-Hor	[16]	14.8					pH=5.0; 室温
Propylene-Ni-750℃-Hor	[16]	59.8					$C_e=10\text{mg/L}$; CNTs 用量:
Benzene-Fe-1150℃-Vert	[16]	11.2					0.02g/100mL
Methane-Ni-650℃-Vert	[16]	82.6					
H_2O_2 -oxidized CNTs	[17]		2.6				pH=5.5; 室温
HNO_3 -refluxed CNTs	[17]		5.1				$C_e=4\text{mg/L}$;
KMnO_4 -oxidized CNTs	[17]		11.0				CNTs 用量: 0.05g/100mL
acid-refluxed CNTs	[18]	97.08	10.86	28.49			pH=5.0; 室温 $C_e=10\text{mg/L}$;
							CNTs 用量: 0.05g/100mL
oxidized CNTs(CNTs-2)	[21]	2.96		3.49		2.60	pH=9.0; 室温 $C_e=20\text{mg/L}$;
							CNTs 用量: 50mg/10mL
6h-acid-refluxed MWCNTs	[22]	85					pH=5.0; $T=298\text{K}$ $C_0=50\text{mg/L}$;
							CNTs 用量: 25mg/50mL
CeO_2/CNTs	[24]				30.2		pH=7.0; 室温 $C_e=35.3\text{mg/L}$
CNTs/ Al_2O_3	[25]	67.11	8.89	26.59			pH=5.0; 室温 CNTs 用量: 0.05g/100mL

之后，他们在 280K、298K 和 321K 温度条件下，测定硝酸氧化 CNTs 对 Pb^{2+} 的吸附等温线数据^[15]，结果发现这些数据可近似符合 Freundlich 等温线模型 ($q_e = K_F C_e^{1/n}$ ， K_F 和 n 分别同吸附量和吸附强度相联系)。由不同温度下吸附等温线可见在 321K 时的吸附量高于 280K 的吸附量，这和表 1-2 中的 K_F 数值变化是相一致的。所得到的热力学数值见表 1-2 所列，该吸附过程是一吸热、自发进行的熵增过程。而且，由其动力学实验数据进行拟合处理后发现，硝酸氧化 CNTs 对 Pb^{2+} 的吸附动力学可用拟二级速率方程来描述。为降低成本以达到实际应用的目的，作为吸附材料除了要具有强吸附能力之外，还需表现出较好的脱附性能。硝酸氧化 CNTs 材料的 Pb^{2+} 脱附随着使用 HCl 和 HNO_3 降低溶液的 pH 而增加。脱附百分比在 pH=5.4 时约为 0，当 pH 降低至 2.0 就达到 100%，被硝酸氧化 CNTs 吸附的 Pb^{2+} 很容易被脱附。

表 1-2 Freundlich 公式中的参数和不同温度下碳纳米管对 Pb^{2+} 吸附热力学参数^[15]

温度/K	K_F	n	$\Delta G^\ominus / (\text{kcal/mol})$	备 注
280	12.4100	4.5269	-1.329	$\Delta S^\ominus = 6.321\text{cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ $\Delta H^\ominus = 0.441\text{kcal/mol}$
298	15.5646	4.4802	-1.453	
321	16.1448	4.3440	-1.588	

注：1kcal=4.184kJ。

2006年 Yanhui Li 等^[16]通过改变实验条件合成了4种不同形貌的CNTs(Xylene-Fe-800℃-Hor; Propylene-Ni-750℃-Hor; Benzene-Fe-1150℃-Vert; Methane-Ni-650℃-Vert), 并探讨了形貌对于CNTs吸附 Pb^{2+} 的影响。这4种CNTs的透射电镜图如图1-2所示, Xylene-Fe-800℃-Hor的形貌显示其碳纳米管是直的, 平均管径约为60nm; Benzene-Fe-1150℃-Vert的管体相对较直, 由于其合成温度很高, 基本上没有缺陷, 其中有20%(体积)管径为120nm的粗纤维存在; Propylene-Ni-750℃-Hor的平均管径为30nm, 碳管弯曲并缠绕在一起, 但它们的结构非常完整, 管壁上的石墨层清晰可辨; 样品Methane-Ni-650℃-Vert的合成产量较高, 而产品质量差, 其平均管径约30nm, 在CNTs的管壁上有很多缺陷存在, 且层结构不完美。

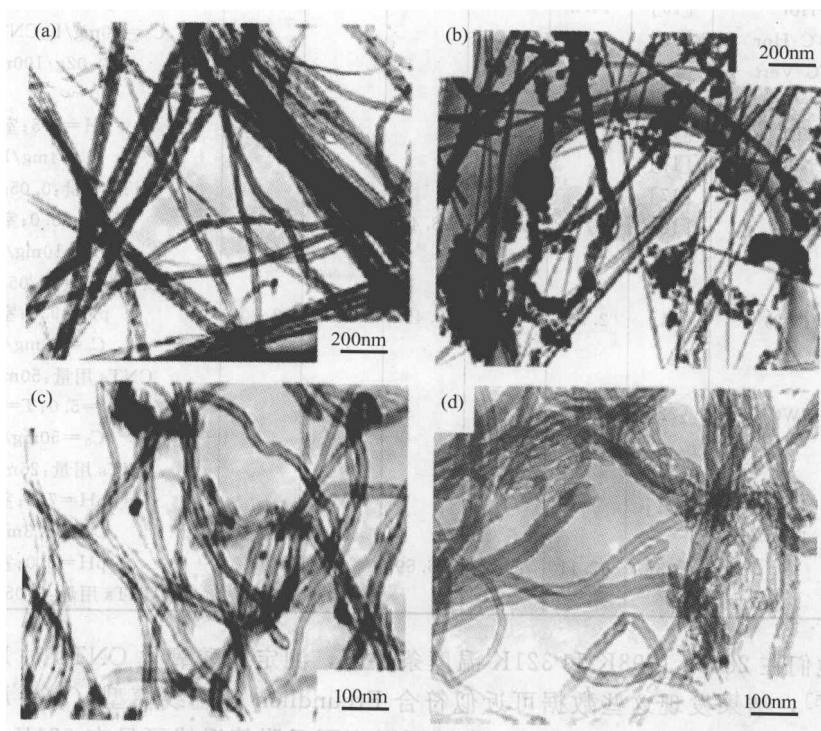


图1-2 所制备的4种具有不同形貌纳米碳管的TEM图(取自文献[16])

(a) Xylene-Fe-800℃-Hor 样品; (b) Benzene-Fe-1150℃-Vert 样品;
(c) Propylene-Ni-750℃-Hor 样品; (d) Methane-Ni-650℃-Vert 样品

Propylene-Ni-750℃-Hor 和 Methane-Ni-650℃-Vert 的比表面积分别为 $154\text{m}^2/\text{g}$ 和 $145\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积分别为 $0.58\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.54\text{cm}^3/\text{g}$, 比其他样品有很大的增加。这是因为去除了无定形碳, 由它们较小的管径以及氧化所导致的断裂而形成的。用硝酸氧化处理所合成的CNTs可在表面引入不同的酸性官能团, 从而提高其亲水性和离子交换性能。使用 Boehm 法定量测定这4种材料中官能团的数量, 结果发现Methane-Ni-650℃-Vert表面官能团数量最大, 其羧基、内酯和酚基分别为 0.85mmol/g 、 1.95mmol/g 和 1.51mmol/g 。而Propylene-Ni-750℃-Hor的表面官能团的数目比Methane-Ni-650℃-Vert略少些, 但这两种材料的表面官能团数目都比另两种要大得多, 这说明具有许多缺陷的弯曲的CNTs可比直的CNTs引入更多的官能团。在650℃所合成的Methane-Ni-650℃-Vert有着较多的缺陷, 容易引入较多的官能团, 然而其对溶液体系中的 Pb^{2+} 却有着较高的吸附能力(表1-1)。吸附

结果表明 CNTs 的形貌越完美, 其吸附能力就越低, 而质量和形貌差的 CNTs 则对铅的吸附能力强。

这 4 种不同形貌的 CNTs 的制备方法: Xylene-Fe-800℃-Hor 是在 800℃ 条件下, 碳源二甲苯和溶解的催化剂二茂铁的蒸气被载气 (H_2 和 Ar) 带至水平炉体石英管反应区, 生成阵列碳纳米管 (ACNTs); Propylene-Ni-750℃-Hor 是在水平炉体陶瓷管中, 丙烯-氢气混合物于 750℃ 使用 Ni 微粒为催化剂进行催化热解生成产物; Benzene-Fe-1150℃-Vert 是以苯为碳源, 它可溶解催化剂二茂铁和噻吩。使用垂直炉体石英管, 在氢气气氛中 1150℃ 条件下合成 CNTs; Methane-Ni-650℃-Vert 是使用垂直炉体陶瓷管, Ni 微粒催化剂置于瓷舟中。当温度升至 650℃ 时, 将甲烷和氢气通入陶瓷管中, 所合成的 CNTs 沉积在瓷舟上。

2003 年, Yanhui Li 等^[17] 采用 CVD 方法制备得到的 CNTs 分别用 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 HNO_3 氧化处理, 结果 HNO_3 氧化的 CNTs 其比表面积增加得最多, 达到 $154m^2/g$ 。这说明用硝酸氧化 CNTs 的方法可有效地去除在 CVD 法合成过程中引入的无定形碳、炭黑和碳纳米颗粒, 并探出 CNTs 的孔洞, 将其内表面暴露出来。用硝酸进行氧化处理可打开 CNTs 的端部, 探查出通过 CNTs 的孔道, 并将 CNTs 在诸如五边形、七边形存在的缺陷部位断成小段。而 H_2O_2 和 $KMnO_4$ 的氧化能力较弱, 只是打开 CNTs 很少数量的端部, 并很难将 CNTs 断开。所以, 相比之下, HNO_3 氧化的 CNTs 的孔体积增加得最大, 为 $0.58cm^3/g$ 。碳表面的氧化处理可提供大量的含氧官能团, 从而增加碳材料的离子交换能力, 实验结果发现 HNO_3 氧化的 CNTs 上羧基和内酯基的含量最大, 但酚基的含量略小于 $KMnO_4$ 氧化的 CNTs。此外, Zeta 电势是将固体颗粒表面电势量化的一个物理参数, 在合成的 CNTs 以及 3 种氧化 CNTs 的 Zeta 电势对 pH 的变化关系中了解到 CNTs 氧化处理后等电点向低 pH 移动, 这是因为氧化处理引入了酸性表面基团。在相同的 pH 条件下, 3 种氧化 CNTs 的 Zeta 电势顺序为 $H_2O_2 < KMnO_4 < HNO_3$ 。

在平衡浓度为 4mg/L 时, 所合成 CNTs、 H_2O_2 氧化 CNTs 和 HNO_3 氧化 CNTs 对 Cd^{2+} 的吸附量依次为 1.1mg/g、2.6mg/g 和 5.1mg/g (表 1-1), 由此可见, 氧化处理引入的官能团提高了 CNTs 的离子交换能力, 使得 Cd^{2+} 的吸附量相应增加。其中 $KMnO_4$ 氧化 CNTs 的吸附量明显增加, 在平衡浓度为 4mg/L 时吸附量为 11.0mg/g, 这可能是负载于 CNTs 上残留的 MnO_2 所起到的吸附作用。对于 $KMnO_4$ 氧化 CNTs, 吸附剂加入量在 0.03~0.08g/100mL 范围内吸附量有明显提高, 在 0.08g/100mL 时对 Cd^{2+} 的去除率可达到 100%。在 Q_e 分别随 C_e 、pH 以及吸附剂用量变化的讨论中, $KMnO_4$ 氧化 CNTs 的平衡吸附量均最大, 所以, 用 $KMnO_4$ 氧化处理 CNTs 是提高对 Cd^{2+} 的吸附能力的一个有效的方法。

该 3 种材料的制备方法为: 用 Ni 纳米颗粒作催化剂将甲烷在氢气气流中于 750℃ 进行热分解。所合成的 CNTs 分别加入 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 和 HNO_3 溶液中。将 CNTs 同 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 混合后得到的悬浊液在 80℃ 条件下加热 3h, 而与 HNO_3 溶液的混合物在 140℃ 回流 1h。这 3 种悬浊物用去离子水洗涤以除去多余的氧化剂, 之后在 100℃ 干燥得到产物。

在对金属单离子体系研究的基础上, Yanhui Li 等^[18] 进一步使用浓硝酸氧化 CNTs 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 进行竞争性吸附研究。他们发现硝酸氧化 CNTs 将其端部打开, 在诸如五边形、七边形缺陷存在的地方断裂。因此, 氧化处理提高了分散度和比表面积, 而且最重要的是在 CNTs 表面大大增加了官能团的数量。将 Langmuir 吸附等温方程应用于处理单离子吸附等温线, 计算得到在平衡浓度为 10mg/L 最大吸附量是: 对 Pb^{2+} 为 97.08mg/g, 对 Cu^{2+} 为 28.49mg/g, 对 Cd^{2+} 为 10.86mg/g。在三离子共存的竞争吸附中, CNTs 吸附 3

种金属离子的吸引力顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。Langmuir 吸附模型可很好地表示 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的实验数据,但却不能与 Cd^{2+} 的吸附数据很好拟合。此外他们还研究了竞争性吸附中溶液 pH、离子强度和 CNTs 的加入量对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 竞争性吸附的影响。对这 3 种离子的吸附量随 pH 和 CNTs 加入量的增加而增加,随离子强度的增加而降低,分析原因为:一是 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子同 CNTs 配位形成双电层,当参与竞争盐的浓度降低则有利于吸附。这说明金属阳离子同吸附剂官能团之间的吸附相互作用本质上主要是离子性的,这同离子交换机理是相一致的;二是离子强度影响了 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的活度系数,从而限制了它们向 CNTs 表面的移动。

典型制备方法:用负载在硅藻土上的 Ni 纳米颗粒作催化剂,将甲烷在氢气气流中于 900K 进行热分解。所合成的 CNTs 分别浸入氢氟酸和浓硝酸 24h,然后分散于浓硝酸中于 413K 回流 1h。最后用热蒸馏水反复洗涤产物直至溶液的 pH 接近 7。

CNTs 的合成与后处理方式不同,所得到样品的吸附性能会有所差别, Huantsung Chiu 等^[19]探究了用次氯酸钠来纯化 SWCNTs 和 MWCNTs,使用这些吸附材料进行 Zn^{2+} 的吸附。结果发现在相同的实验条件下,次氯酸钠纯化 SWCNTs 和 MWCNTs 对 Zn^{2+} 吸附量比活性炭高得多, Zn^{2+} 吸附到 CNTs 上的数量随温度的升高而增加,该吸附热力学研究表明 CNTs 吸附 Zn^{2+} 是自发的、放热过程。而且使用 0.1mol/L 的硝酸溶液可以很容易得将吸附在 SWCNTs 和 MWCNTs 上的 Zn^{2+} 脱附下来,实验表明在 10 次循环吸附/脱附处理后材料仍保持其吸附量。Xiangke Wang 等^[20]则系统研究接触时间、pH、离子强度、MWCNTs 的浓度和温度对氧化 MWCNTs 吸附 Ni^{2+} 的影响。结果表明该吸附效果非常依赖于 pH 和氧化 MWCNTs 的浓度,在较小程度上依赖于离子强度,且吸附数据同 Langmuir 模型符合得很好。热力学数据表明该吸附是一自发的、放热过程,动力学研究发现在 40min 内就可达到吸附平衡,符合拟二级速率方程。

在对 CNTs 进行氧化处理时,大多数文献所报道的是使用浓硝酸,而 Krystyna Pyrzynska 等^[21]尝试使用 8mol/L 硝酸回流氧化处理 CNTs,并用该材料研究了其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附。结果表明 Freundlich 吸附模型同实验数据吻合得很好,在 pH=9 时金属离子同 CNTs 的吸引力顺序为: $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II}) > \text{Mn}(\text{II})$ 。溶液的 pH 对特定离子被吸附到 CNTs 起着非常重要的作用。当 pH 大于等电点,吸附剂表面的负电荷有利于通过静电相互作用吸附阳离子。在酸性区域吸附低的部分原因还在于溶液体系中 H^+ 与被吸附金属离子之间存在竞争。在类似的实验条件下研究 $\text{Cu}(\text{II})/\text{M}(\text{II})$ 混合体系中的竞争吸附,结果发现在测试金属离子存在的情况下, $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附均略有下降。其中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的存在使 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附下降得最多,而 $\text{Mn}(\text{II})$ 的存在使 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附下降得最少。

该 CNTs 吸附材料的制备方法为: Aldrich 生产的 2g MWCNTs(CNTs-1,未处理的)在室温下浸泡在 50mL 8mol/L 硝酸溶液中 12h,然后用去离子水过滤洗涤至中性(CNTs-2,用 HNO_3 浸泡处理的)。再将其同 8mol/L 硝酸溶液在 400K 回流 2h 后用去离子水洗至中性(CNTs-3,用 HNO_3 回流处理的)。所处理的 CNTs 在 100℃ 干燥备用。

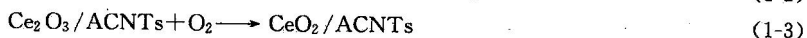
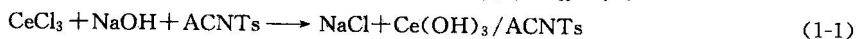
同样使用浓硝酸回流氧化处理 MWCNTs, F. Peng 等^[22]进一步探讨了回流时间不同所得材料对 Pb^{2+} 吸附的影响。结果显示浓硝酸氧化 MWCNTs 对 Pb^{2+} 吸附符合 Langmuir 模型,其对 Pb^{2+} 吸附量较大,主要原因在于 MWCNTs 表面含氧官能团可与 Pb^{2+} 反应形成沉积在 MWCNTs 表面的盐或配合物。该材料吸附 Pb^{2+} 的平衡时间很短,只需要 20min。MWCNTs 在浓硝酸中回流 1h 和 2h 后, MWCNTs 表面官能团的数目较未处理的 MWC-

NTs 有很大的增加, 而随着回流时间增加至 6h 和 10h, 官能团的数目则缓慢增加。并且不同官能团被氧化的能力不同, 可以通过适当调控处理时间来获得。他们还系统研究了该材料吸附 Pb^{2+} 的吸附机理^[23], 认为 MWCHTs 被浓硝酸处理后形成的含氧官能团通过与 Pb^{2+} 形成化学配合物在 Pb^{2+} 吸附过程中起了非常重要的作用, 在所有 Pb^{2+} 吸附中占了 75.3% 的比例。 Pb^{2+} 以 PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 PbCO_3 形式被吸附在酸化 MWCHTs 表面仅占总 Pb^{2+} 吸附的 3.4%。由于官能团很容易在末端和缺陷位形成, 结果被吸附的 $\text{Pb}(\text{II})$ 物种主要聚集在酸化 MWCHTs 的末端和缺陷位。

典型制备方法: 最初的 MWCHTs 是由清华大学提供, 其外径小于 30nm, 长度在 10~100 μm 范围内。该样品分散在一个装有浓硝酸的烧瓶中, 140 $^{\circ}\text{C}$ 回流 6h。冷却后用去离子水洗涤至溶液 pH 到 7, 过滤后在 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4h 得到酸化 CNTs。为了对比, 在其他实验条件相同的情况下, 改变 MWCNTs 回流处理时间, 得到产品 N_h -酸化 MWCNTs (N : 回流时间)。800 $^{\circ}\text{C}$ 将原 MWCNTs 在 Ar 气流中处理 2h 得到退火 MWCNTs, 可除去酸化 MWCNTs 上的官能团。

除了使用氧化处理的 CNTs 作为溶液体系中重金属离子的吸附剂之外, 人们还开始探索将 CNTs 同氧化物制成复合材料来更好地开发其吸附效能。2006 年 Zechao Di 等^[24] 制备了阵列 CNTs (ACNTs) 上负载 CeO_2 纳米颗粒, 研究其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能。结果发现 CeO_2/CNTs 复合材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的最好吸附效果是在 pH 为 3.0~7.4 的范围内, 宽的 pH 范围使得 $\text{CeO}_2/\text{ACNTs}$ 成为去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的优良材料。等电点可用来定量确定吸附剂表面电荷, $\text{CeO}_2/\text{ACNTs}$ 的等电点为 7.4。在 pH 为 3.0~7.4 范围内, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的主要含氧阴离子为 CrO_4^{2-} 和 HCrO_4^- , 而 $\text{CeO}_2/\text{ACNTs}$ 的表面电荷为正, 因此 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子和吸附剂之间的相互作用主要为库仑引力。在平衡浓度为 35.3mg/L 和 pH=7.0 的条件下可达到最大吸附量 30.2mg/g (表 1-1)。它具有高吸附量的原因在于 CeO_2 颗粒的小尺寸以及它们在 ACNTs 表面上的均一分布; 由 CVD 制备的 ACNTs 有许多缺陷, 这些缺陷可为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子吸附在 ACNTs 的外表面提供活性位; 内部的孔穴和由阵列纳米管之间的空间所组成的开放末端; 此外球磨过程可将 ACNTs 缩短, 并增加 ACNTs 的表面积。高吸附量和宽 pH 范围使 $\text{CeO}_2/\text{ACNTs}$ 成为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的良好吸附剂。

典型制备方法: 二茂铁的二甲苯溶液汽化后其蒸气在 H_2/Ar 气流中于 800 $^{\circ}\text{C}$ 反应 0.5h 合成了阵列 CNTs, 其中二茂铁在反应温度下所分解的 Fe 微粒起到了催化剂的作用。将所合成的 ACNTs 浸入到浓硝酸和氢氟酸中, 以溶解催化剂微粒, 然后用去离子水洗涤。对干燥的 ACNTs 用球磨机进行研磨, 使 ACNTs 断成小段, 再在硝酸和硫酸混合液中 140 $^{\circ}\text{C}$ 回流 1h 来在 ACNTs 的表面引入诸如羟基、羧基等官能团, 最后将过滤洗涤至溶液的 pH 接近 7。将以上合成的 ACNTs 分散到蒸馏水中, 用磁力搅拌器进行搅拌。逐滴加入 0.035g/mL CeCl_3 溶液, 两者混合搅拌 1h 后, 用 0.5% (质量) NaOH 溶液滴定至溶液的 pH 为 8.5。该混合液随后被蒸干, 并在空气中于 450 $^{\circ}\text{C}$ 加热 20min, 最终制备出阵列 CNTs (ACNTs) 上负载 CeO_2 纳米颗粒的复合材料。相关化学反应方程式如下:



关于涉及到 CNTs 的复合吸附材料的报道, 还有 Jao Jia Horng 等^[25] 合成了在 Al_2O_3 微粒上负载 CNTs, 研究其对 Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附。实验结果发现经氧化处理的 CNTs/ Al_2O_3 复合材料对 Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附明显优于其他吸附剂, 其吸附优先顺

序为： $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。其吸附行为同 Langmuir 模型和拟二级动力学模型吻合得非常好。计算求得对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别为 67.11mg/g、26.59mg/g 和 8.89mg/g(表 1-1)。

典型制备方法为：首先使用化学镀方法将 Fe-Ni 纳米颗粒沉积在 Al_2O_3 微粒表面，700℃在甲烷气氛中 CNTs 生长在 Al_2O_3 微粒，得 CNTs/ Al_2O_3 。

综上所述可以看到活性炭和碳纳米管在溶液体系中处理重金属离子方面具有优异的吸附性能，其合成方法和后处理方式的不同以及吸附条件的变化对其吸附性能有很大影响。生产成本高是制约它们广泛推广的主要因素，尤其是碳纳米管，今后相关研究重点需主要放在降低成本、材料再生等方面，以早日实现碳素吸附材料的实际应用。

1.2 氧化物

1.2.1 金属氧化物

金属氧化物广泛分布于自然界，因为它们对许多有机和无机离子有很高的离子交换能力，所以在自然环境中起着非常重要的作用。Deming Dong 等^[26]用载玻片置于湖水水面下 30cm 处 2 周来收集湖水中的生物膜，用盐酸羟胺提取氧化锰，用连二亚硫酸钠提取锰和铁的氧化物。之后将其用于对水溶液体系中铅、镉、铜和钴重金属离子的吸附。实验结果证明金属氧化物对这些重金属离子有很好的吸附效果，特别是对铅离子和钴离子。就对铅、镉和钴的吸附能力而言，氧化锰大于氧化铁，尤其是在低浓度条件下，氧化锰对重金属离子的吸附具有绝对优势。并且氧化锰不受浓度的影响，可吸附绝大多数的钴离子。不同的氧化物对 Pb、Cd、Cu 和 Co 重金属离子的吸附能力不一致，对氧化锰有 $\text{Pb} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Cu}$ ，对氧化铁有 $\text{Pb} \approx \text{Cu} \gg \text{Cd} > \text{Co}$ ，这可能是因为重金属离子的吸附过程中不是仅仅只存在一种吸附机理，而是同时存在不同的吸附机理的缘故。

Yimin Sang 等^[27]在去除地下水中的铜离子时使用的是胶束增强过滤 (MEF, micellar-enhanced filtration) 和氧化铝 ($50\mu\text{m } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 吸附相结合的技术，先用过滤技术可除掉 70% 的铜离子，结合氧化铝吸附可以几乎将铜离子 100% 去除，而且还可吸附在过滤过程中体系所引入的大量表面活性剂。

氧化铁具有相当高的表面积和电荷，可用作废水中重金属离子的吸附剂。Yao-Hui Huang 等^[28]使用 FBR (fluidized-bed reactor) -Fenton 反应的副产品废料氧化铁 (F1) 来处理取自中国台湾的废水，研究其对铜离子的吸附热力学和动力学。结果发现不同温度下 F1 对铜离子的吸附可很好地符合 Freundlich 吸附等温式。在 300K、pH 为 6.0、铜离子起始浓度为 0.8mmol/dm^3 的条件下氧化铁废料对铜离子的最大吸附容量可达到 0.21mmol/g 。吸附热力学数据 $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 分别为 -6.12kJ/mol (318K)、 9.2kJ/mol 和 $48.19\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$ (318K)，其吸附动力学数据适用于拟二级速率模型。

典型制备方法：将废料氧化铁负载于活性氧化铝上来制备吸附材料。先是把活性氧化铝过滤后填加固定床反应器中，控制内部循环的表观流速为 40m/h，床层增长为 50%。制革废水、 H_2O_2 和 FeSO_4 被连续加入反应器的底部， H_2O_2 和 FeSO_4 的摩尔比例为 3.2 : 1，溶液的 pH 用 NaOH 或 H_2SO_4 稀溶液调节保持在 3，以避免 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的生成。经过 3 个月氧化铁晶体就生长在活性氧化铝表面，结晶后氧化铝颗粒的颜色由银白色变成棕色。然后用水洗涤结晶颗粒，再从固定床反应器中取出，室温下干燥 120h 后备用。