

多孔材料在去除废水中重金属离子方面的研究进展

胡志龙 孙寒雪 魏慧娟 牟 鹏 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 多孔材料是一种具有一定尺寸空隙结构和具有一定比表面积的材料,按其孔径大小可分为微孔材料、介孔材料和大孔材料。多孔材料具有相对密度小、比表面积高、重量轻、渗透性好等特点,并具有很好的吸附性能。本文主要重点介绍了几种不同的多孔材料作为吸附剂应用于去除废水中的重金属离子。

关键词 多孔材料,吸附性,重金属离子

Research progress of porous material applied in removing heavy metal ions from wastewater

Hu Zhilong Sun Hanxue Wei Huijuan Mu Peng Li An

(School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Porous material is a kind of material with a certain size of the gap structure and a certain specific surface area, according to the size of its pore size can be divided into microporous materials, mesoporous materials and macroporous materials. Porous materials with a relative density, high specific surface area, light weight, good permeability and good adsorption properties. The use of porous materials as adsorbents for the removal of heavy metal ions in wastewater was focused.

Key words porous material, adsorption, heavy metal ion

2015 年,柴静携《穹顶之下》这部纪录片将我们的注意焦点再次集中于雾霾上。而雾霾,仅是现今大气污染中的一个方面。除此之外,与我们息息相关的环境污染还有水污染。其中,由重金属离子引起的水体污染,因其毒性在生物体内的积累和非生物降解而被认为是世界上最为严重的环境问题之一。如何将它们快速而有效的从废水中除去是现代社

1 多孔材料吸附重金属的机理

多孔材料是一种由大量的多边形或多面体形状

的相互封闭的孔洞所组成的网状结构的吸附材料。因其在相对强度、密度、渗透性、比表面积、质量、隔热能力和隔音效果等方面优于其他吸附材料的特性,为研究者所青睐。多孔材料去除废水重金属离子归纳为以下步骤:首先重金属离子进入多孔材料固液边界层,然后进入多孔材料表面,其次进入多孔材料的微孔里面,最后与多孔材料所含的去除重金属离子活性位点结合(如氨基,羧基等)从而被去除^[4]。

运用多孔材料去除废水中的重金属离子时,废水中的重金属离子能够快速到达多孔材料的表面,其中有很大一部分重金属离子在多孔材料的外表面就直接被去除,使其在短时间内达到饱和;而多孔材料的内表面仍有活性位点来吸附剩下的极小部分。所以,表面积越大,吸附量越多。也就是,多孔材料

基金项目:国家自然科学基金项目(51663012,51462021)

作者简介:胡志龙(1991-),男,硕士,主要从事多孔材料的研究。

联系人:李安(1974-),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究微纳孔化工材料,并主持了国家自然科学基金、甘肃省杰出青年基金、甘肃省自然科学基金等项目的研究。

量越大,吸附量越大。需要注意的是,在吸附过程中,金属离子之间所产生的斥力和深入到多孔材料微孔内部的阻力也随之不断增加^[5-7]。因此,这个部分的吸附过程要达到饱和状态就需要相对较长的时间。

2 多孔材料去除废水中重金属离子的研究现状

运用多孔材料去除废水中重金属离子是国内外学者所研究的热点和前沿之一。最常采用的多孔材料吸附剂主要包括活性炭、蒙脱石和沸石等^[8-9]。由于这些传统的多孔材料在制造成本和吸附重金属能力等方面存在一定的局限性,为此许多研究人员通过对传统的多孔材料制备进行了一定的化学工艺改进或改性处理,从而一些具有相对高吸附能力的多孔材料相继被研发出来,这些新研发的多孔材料,都不同程度对工业废水中各种不同重金属离子的去除起到了良好的作用。

2.1 活性炭

活性炭是较常见的吸附材料,可以用作废水中重金属离子的去除。它的优势主要来自其自身拥有大孔和中孔体积,具有高的比表面积,最大表面积为 $1266\sim 3256\text{m}^2/\text{g}$ ^[10-11]。研究人员已采用活性炭用于去除废水中的重金属离子,其中使用最广泛的碳质材料来源于工业生产的煤炭、木材以及椰子壳等^[12-14]。然而由于基于煤的活性炭价格相对较昂贵,在实际应用过程中受到一定的限制,因此一些研究人员采用各种农业废弃物来制备廉价的活性炭^[15]。

2.2 碳纳米管

1991年由Iijima发现的碳纳米管(CNT),由于其优异的性能和应用前景被广泛研究^[16]。CNT具有除去废水中铅^[17-18]、镉^[19]和镍^[20]等重金属离子的巨大潜力。CNT分为2种类型:单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[21]。CNT对重金属离子的吸附机理非常复杂,其主要可能归因于重金属离子和CNT表面的官能团之间存在着静电吸引力,以及吸附沉淀和化学键等相互作用^[22]。

硝酸、次氯酸钠和高锰酸钾等溶液对CNT氧化后,可以增强对重金属离子的吸附能力。Wang等^[17]报道了采用酸化后MWCNTs对铅离子[Pb(II)]的吸附,发现酸化后的MWCNTs对

Pb(II)有很高的吸附量,占全部吸附量的75.3%,这是由于含氧官能团和MWCNT形成了化学复合吸附剂。Pillay等^[23]采用活性炭,功能化的MWCNTs和未功能化MWCNTs 3种不同的吸附剂研究了对废水中铬离子的吸附能力。研究结果表明,功能化和未功能化的MWCNTs对重金属铬均表现出优异的吸附性能。

2.3 石墨烯和氧化石墨烯

石墨烯是一种由碳原子组成的六方晶格,像CNT一样,也具有独特的结构、机械、物理和化学性质,已应用于许多领域^[24]。多年来,石墨烯的应用有了巨大的增长,包括采用石墨烯去除废水中的重金属离子,由于其比表面积和表面上存在的官能团可以增强活性部位,并且石墨烯具有很好化学稳定性^[25]。

氧化石墨烯也可以去除废水中的重金属离子。石墨烯片作为氧化石墨烯的衍生物,在吸附性能上因其表面积占比高,所以优于其他的吸附材料^[26-27]。而且,与石墨烯相比,片状氧化石墨烯更容易分散在水中,并且也可用于后期的功能化。但是将氧化石墨烯有效的表面功能化,并且操作过程简单还需要进一步研究开发。

2.4 低成本多孔材料吸附剂

各种碳材料是最常用的多孔吸附剂,但是相对价格昂贵。如何获取更低价格、吸附性更强的材料,这是现今去除废水中的重金属离子领域的主要研究重点。Bhattacharyya等^[28]采用天然和改性高岭土和蒙脱石对几种不同重金属离子的吸附进行了探究。Sud等^[29]采用农业废弃物作为吸附剂用于去除废水中的重金属离子。Wan等^[30]发表了采用化学改性植物油来去除废水中的金属离子。Jiang等^[31]研究了从高岭土中获得的粘土龙岩来去除废水中的Pb(II)、Cd(II)、Ni(II)和Cu(II)等重金属离子,去除速度很快,并且其最大吸附量在30min内可以达到平衡,对废水中的Pb(II)离子的去除效率能达到90%以上。

2.5 基于生物质的多孔材料吸附剂

采用基于生物质的多孔材料作为吸附剂来去除废水中的重金属离子是一个相对新的过程,并且被证实是非常有前途的。生物质吸附剂绿色环保,且效果突出,最重要的是价格相对廉价。生物质吸附剂特别适合净化废水中的重金属。典型的生物质吸附剂有3种来源:(1)非生命生物质如树皮、木质素、

虾、磷虾、鱿鱼和蟹壳等^[32]; (2) 藻类生物质; (3) 微生物生物质, 如细菌、真菌和酵母。

藻类, 一种原始低等植物, 具有可再生性, 分布广泛。是许多研究人员在研究新型吸附剂领域的宠儿。应用藻类作为生物吸附剂具有广泛的可用性、低成本、高吸附能力和来源^[33]。然而这些研究大部分仍在理论和实验阶段。而且, 吸附后的生物吸附剂的回收、利用和处理会变得困难。

2.6 碳气凝胶

作为迄今为止世界上最轻的材料——碳气凝胶(CA), 三维网络排列, 密度极小, 吸附性极强。CA 通常以固体形状、粉末和片状形式生产, 对水中的重金属离子去除具有较好的效率。Meena 等^[34]发现 CA 对废水中 Cd(II)、Pb(II)、Hg(II)、Cu(II)、Ni(II)、Mn(II) 和 Zn(II) 等各种重金属离子的去除受浓度、pH、接触时间、吸附剂量和温度等因素的影响。吸附等温线研究清楚地表明: CA 对重金属离子的吸附行为不仅满足 Langmuir 假设, 而且满足 Freundlich 假设, 即在吸附剂表面形成多层, 具有指数分布的位点能量。

然而, 对 CA 的制造, 传统的合成方法涉及碳化低蒸汽压聚合物前体或天然来源都有它们各自的缺点, 这些缺点主要与交联反应有关, 在高温热解过程中伴随形成焦炭或不受控制地汽化。在一些情况下, 更严重的是, 在惰性气体下线型聚合物的直接热解将产生没有多孔特征的碳化产物。另一方面, 以这种方式生产的 CA 具有不受控制的孔径的限制, 这是影响其对金属离子吸附能力的关键因素之一。

2.7 共轭微孔聚合物

2007 年, 首次报道的共轭微孔聚合物(CMPs), 因其微孔可调, 大比表面积、高化学稳定性和热稳定性以及 π -共轭扩展而引起了很多科研人员的关注^[35]。CMPs 的应用范围正在迅速增加, 这些应用包括气体储存、催化、光致发光、捕光网络、电子、光伏和超级电容器。科研人员曾报道过共轭微孔聚合物的超疏水性, 以及它们在油/水分离方面的应用价值^[36]。

由于氟化可增强共轭微孔聚合物的疏水性^[37], 2015 年, Yang 等^[38]合成了一种全氟共轭微孔聚合物, 水接触角为 160° , 可以有效吸附废水中的重金属离子、有毒有机溶剂、废油以及化学染料。这种共轭微孔聚合物在吸附过程中的容量、动力学、回收率、再生和可回收性是非常显著的。此外, 这种共轭

微孔聚合物对不同类型污染物的去除效果比以前研究的任何微孔吸附剂都要好。最重要的是, 所用的聚合物可以采用简单的洗涤方法进行回收。

3 结语

水作为人类生命的源泉, 在愈演愈烈的环境污染中, 具有举足轻重的地位。重金属引起的水体污染尤甚。随着环保法规的不断健全和完善, 对水污染的治理也愈发严格谨慎。在其严苛规定下, 几种不同的用以去除废水中的重金属离子的多孔材料被研发并且已经应用, 包括活性炭、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、碳气凝胶、基于生物质的多孔材料以及新型共轭微孔聚合物等。而且, 随着人类的无限探索和研究不断深入, 将有越来越多的多孔材料在去除废水中的重金属离子领域发挥各自的特性, 以期水污染现状得到改善。

参考文献

- [1] Vilela D, Parmar J, Zeng Y, et al. Graphene-based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water[J]. Nano Lett, 2016, 16: 2860-2866.
- [2] Aragay G, Pons J, Merkoçi A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection[J]. Chemical Reviews, 2011, 111: 3433-3458.
- [3] Kim Y, Johnson R C, Hupp J T. Gold nanoparticle-based sensing of "spectroscopically silent" heavy metal ions[J]. Nano Lett, 2001, 1: 165-167.
- [4] 黎青, 陈玲燕, 沈军, 等. 多孔材料的应用与发展[J]. 材料导报, 1995(2): 10-13.
- [5] Park S J, Jang Y S. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI)[J]. J Colloid Interface Sci, 2002, 249: 458-463.
- [6] Nguyen C, Do D D. A new method for the characterization of porous materials[J]. Langmuir, 1999, 15: 3608-3615.
- [7] Suriyanon N, Punyapalakul P, Ngamcharussrivichai C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214: 208-218.
- [8] Hua M, Hang S, Pan B, et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review[J]. J Hazard Mater, 2012, 211: 317-331.
- [9] Yuan Q, Li N, Chi Y, et al. Effect of large pore size of multifunctional mesoporous microsphere on removal of heavy metal ions[J]. J Hazard Mater, 2013, 254: 157-165.
- [10] Tsai W T, Chang C Y, Wang S Y, et al. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and

- subsequent gasification with CO_2 [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 78: 203-208.
- [11] Hayashi J I, Horikawa T, Muroyama K, et al. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 55: 63-68.
- [12] Jusoh A L, Shiung Su, Ali N a, et al. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead [J]. *Desalination*, 2007, 7: 9-16.
- [13] Kang K C, Kim S S, Choi J W, et al. Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14: 131-135.
- [14] Deliyanni E A, Kyzas G T, Triantafyllidis K, et al. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: a systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions [J]. *Open Chemistry*, 2015, 13: 23-29.
- [15] Anirudhan T S, Sreekumari S S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23: 1989-1998.
- [16] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-59.
- [17] Wang H, Zhou A, Peng F, et al. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 316: 277-283.
- [18] Kabbashi N A, Atieh M A, Al-Mamun A, et al. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for $\text{Pb}(\text{II})$ removal from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21: 539-544.
- [19] Kuo C Y, Lin H Y. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment [J]. *Desalination*, 2009, 249: 792-796.
- [20] Kandah M I, Meunier J L. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 283-288.
- [21] Odom T W, Huang J L, Kim P, et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1998, 391: 62-69.
- [22] Rao G P, Lu C, Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58: 224-231.
- [23] Pillay K, Cukrowska E M, Coville N J. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166: 1067-1075.
- [24] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490: 192-198.
- [25] Gopalakrishnan A, Krishnan R, Thangavel S, et al. Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 30: 14-19.
- [26] Chen Y, Chen L, Bai H, Li L. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 1992-2001.
- [27] Dong Z, Wang D, Liu X, et al. Bio-inspired surface-functionalization of graphene oxide for the adsorption of organic dyes and heavy metal ions with a superhigh capacity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 5034-5039.
- [28] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140: 114-131.
- [29] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 6017-6027.
- [30] Wan Ngh W S, Hanafiah M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 3935-3948.
- [31] Jiang M Q, Jin X Y, Lu X Q, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ onto natural kaolinite clay [J]. *Desalination*, 2010, 252: 33-39.
- [32] Apiratikul R, Pavasant P. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144: 245-258.
- [33] Apiratikul R, Pavasant P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *caulerpa lentillifera* [J]. *Biore-source Technology*, 2008, 99: 2766-2777.
- [34] Meena A K, Mishra G K, Rai P K, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122: 161-170.
- [35] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly (aryleneethynylene) networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 8574-8578.
- [36] Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2062-2069.
- [37] Dawson R, Laybourn A, Clowes R, et al. Functionalized conjugated microporous polymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 8809-8816.
- [38] Yang R X, Wang T T, Deng W Q. Extraordinary capability for water treatment achieved by a perfluorous conjugated microporous polymer [J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 10155-10159.

收稿日期: 2018-03-06

修稿日期: 2019-03-28