

## 进展评述

## Cr(VI)吸附剂研究进展

阮子宁 刘强 姚金水\* 刘钦泽

(齐鲁工业大学材料科学与工程学院 济南 250353)

**摘要** 重金属污染不仅威胁着自然环境的持续发展,也对人类健康提出了严峻的考验。其中,六价铬因为环境污染持续久,危害大,更是得到各国研究者的重视。各种吸附材料对于六价铬的移除能力以及移除机理不尽相同。本文主要介绍了 Cr(VI)吸附材料分类及其特点,重点分析了聚合物吸附材料在吸附和分离 Cr(VI)方面的应用进展,并简要介绍了 Cr(VI)吸附过程中的吸附动力学模型和等温方程式,以 Langmuir 和 Freundlich 模型等为例加以说明,为解决重金属铬离子引起的环境污染尤其水污染问题提供借鉴。

**关键词** 吸附剂 价格 吸附模型

## Progress in Cr(VI) Adsorption Agents

Ruan Zining, Liu Qiang, Yao Jinshui\*, Liu Qinze

(School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353)

**Abstract** Heavy metal pollution not only threatens the sustainable development of the natural environment, but also is a severe challenge to human health. Because of long duration and great harm for environment, Cr(VI) has attracted more and more attention. For providing a reference to solve the problem of environmental pollution, especially water pollution problem caused by heavy metal chromium ions, the classification and characteristics of Cr(VI) adsorption materials, especially the application of polymer materials in adsorption and separation of Cr(VI) are introduced, and the Cr(VI) adsorption kinetics models and the isothermal equations of adsorption process with Langmuir model, Freundlich model as the examples are described briefly.

**Keywords** Adsorption agent, Cr(VI), Adsorption model

随着社会的发展,人们的生活水平越来越高,但随之而来的环境污染问题也越来越严重。尤其最近几年随着工业的发展,重金属逐渐展现出重要的科技价值,使用范围颇为广泛,但由于处理方法不得当,重金属污染物在生态系统中的日积月累导致环境日益恶化<sup>[1]</sup>,并且已经成为影响人们健康的一大杀手<sup>[2]</sup>。

## 1 铬的危害及处理方法

铬是地球上第七大丰富的元素<sup>[3]</sup>,铬及其化合物作为环境污染源主要是来源于电镀工业、铬盐工业/皮革鞣制等行业,若误食饮用,可致腹部不适及腹泻等中毒症状,呼吸进入,对呼吸道有刺激和腐蚀作用,引起咽炎、支气管炎等。皮肤接触 Cr(VI)可能导致敏感,吸入可能致癌,造成遗传性基因缺陷,可以引起染色体变异从而引起 DNA 突变<sup>[4]</sup>,对环境有持久危险性。Cr(VI)的危害不容小觑,因此我们需要想尽一切办法将其去除。Cr(VI)排放到地表水的最大浓度限是 0.1 mg/L,而饮用水中最大的浓度限是 0.05 mg/L<sup>[5]</sup>。在 pH 2~10 的条件下, Cr(VI)的类型主要有重铬酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )、铬酸氢根( $\text{HCrO}_4^-$ )、铬酸根( $\text{CrO}_4^{2-}$ )<sup>[6]</sup>,由于静电排斥作用,这些铬离子很少能被环境中带负电荷的土壤粒子吸收,因此,它们可以

阮子宁 女,25岁,硕士生,从事功能高分子研究。\*联系人,姚金水 男,博士,教授,从事高分子化学与物理研究。E-mail: [liuqinze@qlu.edu.cn](mailto:liuqinze@qlu.edu.cn)  
国家自然科学基金项目(51303086)和山东省自然科学基金项目(ZR2013EMQ005)资助  
2014-11-01 收稿, 2014-12-30 接受

在水环境中自由移动。

处理重金属污染的方法可粗分为物理化学法和生物法。物理化学法包括化学沉淀<sup>[7]</sup>、薄膜过滤、反渗透法、离子交换法<sup>[2]</sup>、蒸发回收法、吸附法<sup>[8]</sup>、凝聚法、膜分离法<sup>[9]</sup>、氧化还原法<sup>[7]</sup>、铁氧体法和电解法等；生物法包括生物絮凝法、生物吸附法和植物修复法<sup>[10]</sup>。化学沉淀、离子交换等传统方法的共同缺点是处理低浓度重金属废水时，操作费用和原材料成本往往相对过高，经济上不合算，而生物吸附法由于吸附剂来源广、价格低、吸附能力强等等而被广泛应用。采用吸附技术来处理重金属废水是一种非常有效和具有发展前景的处理方法，其具有以下优点：用作吸附剂的材料来源广泛，种类繁多；吸附效果好；操作简便，不需复杂的装置；能耗低；二次污染小；吸附剂可重复使用；吸附的金属易于洗脱，可回收贵重金属且解吸后的生物材料可循环利用<sup>[11]</sup>等等。与传统方法相比，吸附法更适合处理高、低浓度金属离子水体；不产生二次污染；具有更好的选择性；并且原料廉价易得，分布广，易收集。

与吸附法相比，传统处理重金属铬离子的方法具有一些弊端：化学沉淀法需要加入的沉淀剂是有毒的，而且其流程长、操作麻烦、处理费用较高，对于去除痕量金属不特别有效；离子交换法需要经常进行树脂的再生，化学试剂使用量大，同时会出现再生废水的问题；氧化还原法出水水质较差，需要消耗酸碱，会有二次污染，且不能再生；反渗透法一次性投入设备消耗太大；生物絮凝法、植物修复法效率低等。

## 2 吸附剂的分类

在吸附剂的开发及实际应用中，吸附剂应具有以下特点：吸附量大，去除率高；吸附速率快；吸附选择性明显；容易解吸和再生，重复实用性好；机械强度和化学稳定性高；制备简单，低能低耗；材料来源广，易得；价格低廉，环境友好。

据文献记载，各种各样的吸附剂都曾被使用过。例如，Pillay 等<sup>[12]</sup>用多壁碳纳米管作为吸附剂吸附水溶液中的含量极低的 Cr(VI)；Duranoglu 等<sup>[13]</sup>用从丙烯腈-二乙烯基苯共聚物得到的活性炭作为吸附剂吸附 Cr(VI)；Park 等<sup>[14]</sup>研究了棕色海藻对于 Cr(VI)的吸附；Wang 等<sup>[15]</sup>比较了非胶囊型海藻酸颗粒和零价铁封装的海藻酸颗粒对于 Cr(VI)吸附的效率，并指出零价铁封装的海藻酸颗粒比非胶囊型海藻酸颗粒有更好的吸附效率；Muxel 等<sup>[16]</sup>用棉纤维/ZrO<sub>2</sub> 复合材料吸附了 1.33 mmol/g Cr(VI)(浓度 0.22~10 mmol/L)；Wang 等<sup>[17]</sup>研究了金黄色葡萄球菌作为吸附剂，在 pH=2 的条件下的吸附情况，其吸附量是 27.36 mg/g；Ge 等<sup>[18]</sup>研制出花状和球状多孔  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒来吸附 Cr(VI)，短时间的吸附能力是 5.7 mg/g；Cai 等<sup>[19]</sup>合成了氨基功能化的多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用于吸附 Cr(VI)，其吸附能力很强，吸附很快，最大吸附量是 59.5 mg/g；Linsha 等<sup>[20]</sup>合成了胺化勃姆石/硅土来吸附 Cr(VI)，其最高吸附量达到 38.71 mg/g；Idris 等<sup>[21]</sup>用氨基-丙基官能化多孔 SiO<sub>2</sub> 作为吸附剂，对于 Cr(VI)的吸附能力为 111.1 mg/g。由此可见，用于 Cr(VI) 吸附的吸附剂种类繁多。综合起来，我们可将吸附剂分为 3 类：天然吸附材料、人工合成高分子材料以及复合材料。通常，静电吸引、表面络合、离子交换机理一般被认为是主要的吸附机理，这几种机理可以独自起作用也可以相互结合<sup>[6, 22]</sup>。尽管没有一种机理得到大家的公认，但是，吸附剂表面的羧基和氨基已确定对于铬离子的吸附起关键作用<sup>[23, 24]</sup>。

### 2.1 天然吸附材料

天然吸附材料来源十分广泛，价格低廉，主要包括矿物材料、微生物以及农、林废弃物等。

我国有着丰富的非金属矿质资源，而只有那些具有大的比表面积的矿物材料才有很强的吸附能力，才可以作为吸附材料，主要有：沸石、蒙脱石、伊利石、硅藻土等。其中，沸石作为重金属离子的吸附剂被广泛研究；而硅藻土以前主要是作为过滤材料、保温材料等的研究较多，作为处理污水中重金属离

子方面的研究,只是在最近几年才开始<sup>[25]</sup>。矿物材料对废水中的重金属离子具有一定的吸附能力,这是由于矿物材料通常具有可交换性阳离子,其表面负电荷和有活性羟基,比表面积大并有通道结构。但是,未经处理的矿物材料通常吸附量都比较低,因而大部分研究都致力于采用不同方法改性以增强其吸附能力。

活性炭作为天然材料之所以吸附能力强,是由于其具有大的比表面积(800~3000 m<sup>2</sup>/g)和特别发达的孔隙结构。物理吸附是活性炭的主要吸附方式,其对水中有机物的去除能力很强。虽然粉末状活性炭吸附能力强,但制备需要高温条件,价格昂贵,且投入水中难以回收,再生也较困难,难于重复使用。

微生物吸附始于 20 世纪 70 年代,用作吸附材料的微生物主要包括细菌、真菌、藻类及其衍生物。微生物用作吸附剂主要是基于:微生物种类多、量大、价低;吸附能力强,去除效率高<sup>[26]</sup>;操作简单、运行费用低;无二次污染;可再生。微生物可以通过吸附作用、离子交换、配位、络合等方法使得重金属离子被隔离。真菌细胞壁含有大量的多糖和蛋白质,这些生物大分子提供了许多可以跟金属离子结合的官能团,例如羧基、羟基、硫酸盐、磷酸盐以及氨基官能团等<sup>[27]</sup>。

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,具有天然来源广、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、海藻酸等等。纤维素是世界上最丰富的可再生资源,分布十分广泛。利用废物中大量的纤维素可以改善环境中水体的状况。壳聚糖无毒,无二次污染,可用于吸附剂、絮凝剂、杀菌剂、离子交换剂和膜制剂等。庞素娟等<sup>[28]</sup>研究了在不同浓度、温度、pH 条件下用壳聚糖吸附水溶液中 Cr(VI),发现壳聚糖是一种有效的吸附工业废水中 Cr(VI)的螯合剂。

在农业、林业和渔业等生产和加工过程中产生了大量的废弃物,如稻秆、麦秆、玉米芯、花生壳等,通常含有大量的纤维素、半纤维素、木质素以及一些无机盐类等,这些都对重金属离子具有一定的结合能力,且量大,价低,可再生,可生物降解,因此都可用于研究去除水中铬离子。

不同的材料如活性炭<sup>[29-31]</sup>、离子交换剂<sup>[32]</sup>、海泡石<sup>[33]</sup>以及粘土<sup>[34]</sup>等都已用于去除环境中 Cr(VI)。但是,这些传统多孔材料由于低负荷能力和低选择性而具有局限性<sup>[35]</sup>。例如,有报道称活性炭吸附 Cr(VI)的最大能力是 22.29 mg/g<sup>[36]</sup>,改性天然斜发沸石和 ZSM-5 沸石,其能力分别 29.7 和 10.6 mg/g<sup>[37]</sup>。原始的微生物和农林渔业废弃物虽然有一定的吸附能力,但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。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。因此,对传统吸附材料进行改性就势在必行。

在氧化物表面吸附不同阴阳离子的研究近些年来已经十分广泛<sup>[38,39]</sup>。采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 改性 TiO<sub>2</sub>,主要是基于 Cr 和 Ti 都能形成过氧化配合物,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以通过形成 Ti-O-O-CrO<sub>x</sub> 桥键来提高 TiO<sub>2</sub> 的吸附量<sup>[40]</sup>。为了提高传统吸附材料如沸石、活性炭等吸附剂的吸附能力,采用了功能化的多孔材料来有效提高材料与 Cr(VI)的相互作用从而增强它们的吸附能力。Salah 等<sup>[21]</sup>采用胺功能化的多孔 SiO<sub>2</sub> 来吸附 Cr(VI),由于产生了 Cr-N 共价键,其吸附率可达到 99%。在氨基官能化的介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19]</sup>中,氨基功能化能够显著改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对于 Cr(VI)的吸附能力。

天然高分子虽然具有富含功能团、易生物降解、无毒无害等优点,但通常亲水性差,在机械和化学稳定性能以及耐环境性能等方面也都存在缺陷,限制了其应用。为了增强天然高分子的吸附能力和吸附选择性,拓宽天然高分子的适用范围,研究者们采用各种方法来改性天然高分子。Cheng 等<sup>[41]</sup>研究了乙二胺改性淀粉。吸附结果显示,它与 Cr 的相互作用主要是静电吸引,形成了 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>...HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>...HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 结构,吸附能力明显优于天然淀粉。真菌细胞壁包含了大量的多糖和蛋白质,提供了许多可以跟金属离子结合的官能基团,例如羧基、羟基、硫酸盐、磷酸盐以及氨基官能团<sup>[27,42]</sup>。水中铬的化学成分

是铬的氧化形式( $\text{CrO}_4^{2-}$ 或者  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), 它可能因为电荷排斥作用不会与微生物表面的带负电荷的官能团例如羧基、磷酸盐以及硫酸盐等结合。而作为真菌生物的主要细胞壁成分氨基, 在低的 pH(1.0~2.0)下是质子化的, 因此带负电荷的铬根就很自然地与真菌细胞壁上带正电的氨基进行静电吸引<sup>[43]</sup>。为了达到好的去除效果, 将香菇凤尾菇菌丝体通过加热、酸处理、碱处理等方法进行改性<sup>[4]</sup>。加热处理通过细胞壁结构中蛋白质的变性可以产生额外的结合位点; 酸处理可以引起细胞壁结构中氨基己糖和蛋白质的降解从而增加结合位点(如 $-\text{NH}_2$ )的数量, 在 pH 为 2 时更容易质子化; 碱处理能够引起蛋白质的水解和甲壳素的脱乙酰作用。

## 2.2 人工合成高分子材料

聚合物吸附剂是在 20 世纪 60 年代开始研究的<sup>[44]</sup>。起初是用于凝胶渗透色谱中, 但是它们显著的物理性能使得它们成为普遍使用的吸附和过滤的材料, 现在已广泛用于工业废水和自然水源中有机污染物的去除<sup>[45]</sup>。高分子吸附剂展现出大的表面积以及良好的骨架强度, 并可以通过聚合条件来调整内表面积、孔径分布等基本的物理化学特性<sup>[46-48]</sup>。与活性炭相比, 聚合物吸附剂可以在温和条件(如酸性或碱性溶液中)下清洗实现再生。目前多数聚合物吸附剂都是以聚苯乙烯和聚丙烯酸酯材料为基础的。

聚苯乙烯高度耐用并拥有高的比表面积、高吸附能力以及特殊的孔径分布而被用作吸附剂。尽管高的比表面积的材料可能会拥有高的吸附能力, 但如果光有微孔结构而吸附物和被吸附物之间的吸附亲和力微弱, 缺乏其他特殊相互作用, 这对于用作吸附剂是不够的。所以, 需要进一步提高聚苯乙烯的性能。与活性炭相比, 聚苯乙烯吸附剂在温和的条件下就可以解吸再生, 显示出循环利用的优势。

相对于苯乙烯, 丙烯酸酯在共聚过程中显示出更大的反应能力, 因此, 聚丙烯酸树脂吸附剂似乎在机理上比起聚苯乙烯吸附剂更稳定<sup>[49]</sup>。由于它们的极性和亲水性, 聚丙烯酸树脂已成功运用于水中污染物的移除工作, 并且它的再生能力也比聚苯乙烯强。在不同的条件下, 其吸附机理是不同的, 可以是疏水作用、电子吸引、氢键甚至是络合物的生成<sup>[50]</sup>。

人工合成的高分子吸附剂<sup>[51]</sup>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。这些树脂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。

功能性螯合聚合物已经广泛用于分离、回收以及检测重金属离子<sup>[52-55]</sup>。此类聚合物通常含有对重金属离子具有强结合能力的功能团, 如氨基、羧基、巯基、羟基、磺酸基、磷酸基等; 聚合物配体的螯合能力主要依靠存在于聚合物基质的供电子原子, 像 N、O、S 以及 P, 它们能以孤对电子与重金属离子形成配位键, 可以从水溶液中选择性地螯合某些特定的重金属离子, 从而实现选择性去除。水杨醛是一种重要的螯合配体, 已用作各种重金属离子的移除剂, 也用于许多有机合成、药类像抗菌、抗癆、抗癌抗菌素、抗真菌药物等领域的中间媒介物<sup>[56, 57]</sup>。重金属与这样的配体之间的协同能力也存在于各种生物活性中<sup>[58]</sup>。最近, Kandasamy 等<sup>[59]</sup>报道了水杨醛结合高分子配体的合成方法, 并研究了对于几种重金属离子的吸附能力。结果显示, 在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中对于 Cr(VI)的吸附效果最好, 去除率可达到 95.1%。Violeta 等<sup>[60]</sup>通过 4-乙烯基吡啶的亲核取代反应将苄基和酮基接到季铵氮原子上而合成了可选择性吸附 Cr(VI)的吡啶树脂。

近年来, 聚合物微球或聚合物/无机载体等类型的螯合树脂受到了越来越多研究者的关注。他们通过将具有螯合性能的单体进行聚合制备了功能微球<sup>[61-65]</sup>, 也有一些研究者对天然或合成的微球进行化学改性制备了螯合树脂<sup>[66, 67]</sup>。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种常用的功能单体, 基于其分子内含有可与氨基反应的环氧键, 已被广泛应用于功能材料的制备<sup>[68-74]</sup>。5-氨基水杨酸(5-ASA)分子中含有 1 个可与环氧键反应的氨基以及 1 个羧基和羟基。因此, 5-ASA 可以很容易地接枝到 PGMA 大分子链上, 而且

可与重金属离子形成 2 个或 3 个配位键从而实现对重金属离子的螯合吸附。钱沙华等<sup>[75]</sup>利用 3,5-二硝基水杨酸对 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行表面修饰, 研究了其对对硝基苯酚的吸附性能; 李延斌等<sup>[76]</sup>将 5-氨基水杨酸化学键合到氯甲基化交联聚苯乙烯微球表面, 制得了氨基水杨酸-交联聚苯乙烯(ASA-CPS)螯合树脂, 考察了 ASA-CPS 对金属离子的螯合性能。安富强等<sup>[77]</sup>用 5-ASA 对 PGMA/SiO<sub>2</sub> 微粒进行改性, 制得水杨酸型螯合吸附材料 ASA-PGMA/SiO<sub>2</sub>。

Deng 等<sup>[78]</sup>研究了胺化聚丙烯腈纤维, 其对 Cr(VI)的吸附很可能是通过在高 pH 溶液中形成氢键或者是在低 pH 溶液中静电吸引和表面络合。Cr(VI)在水中是一 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>或者 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式存在的。在 pH=3 时, 纤维中的大部分的氨基都质子化了, 从而带正电, 可以通过静电吸引吸附带负电的 Cr(VI)。所以, pH 越低, 胺化聚丙烯腈纤维吸附的 Cr(VI)越多, 而随着 pH 的增大至>8 后, 静电排斥作用越来越强, 从而导致 Cr(VI)难以靠近胺化聚丙烯腈纤维, 吸附能力自然降低。在 pH=8 时, 则可以认为氨基上 H 与铬分子中 O 形成氢键从而进行吸附。

与天然的活性炭相比, 聚合物得到的活性炭可以通过前期原材料的选择(例如化学成分、孔隙率和孔隙大小分布等)更好地控制孔的结构。由聚合物获得的活性炭由于高的比表面积从而展现出比其他形式的碳质材料更高的吸附能力以及更稳定、更好的机械性能。Dilek 等<sup>[13]</sup>研制了由丙烯腈-二乙烯基苯共聚物得到的活性炭, 并用它对 Cr(VI)进行了吸附实验。

采用树脂作为吸附材料也有其缺点, 通常树脂需要在特定的条件下制备, 如加热甚至高温; 大量的试剂需求, 很多都是毒性有机试剂; 制备过程复杂, 需要多步反应才能制备等等。这些大大增加了制备成本, 用在水处理中, 也会使处理成本大大增加。

## 2.3 复合材料

Gandhi 等<sup>[79]</sup>将 La(III)包埋在硅胶/壳聚糖中制备了 La-Si-CS 复合物。研究发现, La(III)的加入明显增加了复合物对 Cr(VI)的吸附能力。王琼生等<sup>[80]</sup>制备了 CS/粘土复合型吸附剂, CS 与粘土之间的相互吸附与穿插不仅改变了粘土的层距离, 也增强了复合吸附剂的稳定性。粘土的掺杂可以大大降低 CS 的用量、降低操作成本。粘土大的比表面积会促进 CS 与 Cr(VI)之间发生强烈的相互作用, 产生高的吸附量和快的吸附速度。

根据材料的来源不同, 可将复合型吸附材料划分为有机/有机型, 有机/无机型。常采用的有机材料包括, 例如, 纤维素、甲壳质、木质素、壳聚糖等天然高分子; 离子交换树脂、吸附树脂和高分子螯合剂等合成高分子。无机材料则种类多样, 常用的有, 例如, 高岭土、蒙脱土、膨润土、凹凸棒、海泡石等粘土矿物类; 多孔 SiO<sub>2</sub> 等硅胶类; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub> 等金属及其氧化物; 活性炭、碳纳米管、石墨等碳系类。

将聚合物引入到复合材料将会有如下优点: 分子设计的多样化, 可通过化学反应将具有不同结构和不同性能的功能团引入到聚合物骨架内, 增强吸附性能; 根据应用需要, 可以制备具有不同形状、尺寸、孔隙度的材料; 通过交联剂的交联作用, 增强化学和机械稳定性; 复合材料中的聚合物长链相互穿插会呈现出三维网络结构, 既能增强复合材料的稳定性, 又为重金属离子的扩散提供便利通道。

**2.3.1 有机/有机型** 细胞是十分重要的生物聚合物, 它取之不尽并且可以再生。已经通过一些衍生作用来利用细胞作为重金属离子的清除剂, 但是它吸附能力低且稳定性差。因此, 可以运用许多化学改性如致密化、接枝共聚、交联、氨基化以及乙基化来等改善细胞的这些缺点。自然界可广泛获得的接枝共聚物对于废水中的重金属离子的移除十分有效<sup>[81, 82]</sup>。通过接枝, 侧链通过化学键连接在主链聚合物的骨架上。接枝共聚物可以提供新的性能, 如亲水性、疏水性, 提高吸附能力和离子交换能力。Anirudhan 等<sup>[83]</sup>研究了一种有 N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup>功能团的阴离子交换树脂, 可以有效地移除水中的 Cr(VI)。

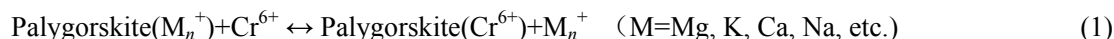
木质纤维素材料吸附水中铬离子有一些局限性,会在溶液中残留有机物。在木质纤维素主链上通过接枝共聚反应嫁接高分子是一种方便的提高材料物理、化学、机械性能的方法,也是提高吸附能力和阻止有机物渗漏的有效方法<sup>[81, 84-87]</sup>。聚丙烯酰胺接枝共聚在纤维素、木屑、香蕉杆上的方法也早有研究<sup>[88-90]</sup>。聚丙烯酰胺在过氧化物、过硫酸盐、氧化还原电对、偶氮化合物、光化学物的存在下很容易接枝共聚在木纤维材料上<sup>[91]</sup>,所以,丙烯酰胺与 *N,N*-亚甲基二丙烯酰胺之间的自由基交联共聚是建立聚丙烯酰胺聚合物网络结构的最常用方法。Maya 等<sup>[92]</sup>研究了氨基化聚丙烯酰胺接枝椰子壳纤维,并探讨了其对于 Cr(VI)的吸附。Raji 等<sup>[93]</sup>研究了聚丙烯酰胺接枝木屑,发现其对 Cr(VI)的移除率最大可达到 91%。

Kurita 等<sup>[94]</sup>注意到脱乙酰度 50%的 CS 对重金属的吸附最为有效,然而在水中其高度可溶性对吸附的实际应用是个难点。为了使脱乙酰度 50%的 CS 不溶,他们利用戊二醛与其交联耦合。用交联、接枝等化学方法对 CS 进行改性,可以制备许多理化特性和用途不同的壳聚糖衍生物。

**2.3.2 有机/无机型** 高分子/无机复合材料是将有机高分子和无机相材料以某种方式结合起来构成的以其中一种材料为基体、另一种材料作为增强体的新型材料。它整合了高分子材料和无机材料的性能,使复合材料呈现出一种协同效应,大大提高和改善复合材料的吸附性能、亲水性能、热稳定和化学稳定性、机械和结构性能等,这些优异的性能是单一高分子材料或无机材料所不具备的。在无机材料中加入无机物质,可以大大减少高分子材料的使用量,降低成本。无机材料通常呈粉末状,如果直接用于废水处理,存在难于分离、质量损失等缺点。将无机材料添加到聚合物中制成孔状、膜状或球状复合物,其中所引入的聚合物会形成良好的三维网络结构,从而呈现快速的质量传输,可以大大提高其实际应用潜力。陈维璞等<sup>[95]</sup>以 Ca、Fe 为离子交联剂制备了海藻酸-钙(SA-Ca)凝胶、海藻酸-铁(SA-Fe)凝胶和海藻酸-钙-铁凝胶(SA-Ca-Fe)。研究发现,SA-Ca 凝胶球对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  基本无吸附,而 SA-Ca-Fe 凝胶球对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的去除率可达 97%以上。Lei 等<sup>[96]</sup>把  $\text{TiO}_2$  致密化用于吸附的细胞,使得材料的密度、水含量、体积收缩百分比、孔隙度、孔体积、孔隙半径以及机械强度都得到改善。

胺接枝硅铝氧烷颗粒是通过原位凝固和缩聚反应的水-凝胶过程。球形颗粒的媒介再通过自组装技术进行纳米铸造来组装<sup>[20]</sup>。吸附机理主要是由于静电与非静电的相互作用。影响这个两种相互作用的因素主要有表面电荷、溶液 pH、离子强度、溶解度以及温度。当 pH 很低的时候,表面质子化,因此带正电的  $-\text{NH}_3^+$  很容易吸引 Cr(VI); 而 pH 高的时候,质子化作用减少了,限制了吸附能力。除了氨基,勃姆石和硅胶有大量的表面氢氧根( $\text{AlO}(\text{OH})-\text{Si}(\text{OH})-\text{AlO}(\text{OH})-\text{Si}(\text{OH})\cdots$ ),也可以很好地吸附铬离子。

坡缕石是有着纤维形态学、大的比表面积和适当阳离子交换离子的水合镁硅酸盐。它是一种有 1 个八面体层和 2 个  $\text{SiO}_2$  层的矿物质,这些层都通过范德华力紧紧束缚在一起。坡缕石以前也被用于水中重金属离子和有机物质的吸附<sup>[97]</sup>。用坡缕石作为吸附剂的时候,重金属离子的移除主要是重金属离子与坡缕石之间的离子交换和静电吸引(物理吸附)。一方面,坡缕石由于 Si-Al 单元周围键的破坏从而带负的净电荷,这就会增加不饱和性,然后吸附重金属离子后得以平衡。带正电的重金属离子和坡缕石单元之间的强大静电吸引就会促使重金属离子的吸附。另一方面,重金属离子和坡缕石阳离子之间的离子交换用下面式子表示。



最近,导电聚合物也被用于环境的治理<sup>[98, 99]</sup>。聚苯胺尤其可以用于吸附重金属离子,因为它具有胺基,可以作为聚合物链上的供电子基团,拥有螯合性能。可以预期,若把坡缕石和聚苯胺复合在一起,不需要添加额外的能源,就可以利用这个复合材料的反应性官能团来吸附废水中的重金属离子。Potgieter 等<sup>[100]</sup>报道,仅仅用坡缕石作为吸附剂的话,其吸附量是 58.5 mg/gCr(VI),而其与聚苯胺的复合材料,吸附量就可以达到 198 mg/gCr(VI)。吸附能力的改善源于聚苯胺的存在,通过聚苯胺链中的氨基的螯合作用,建起了苯环与金属之间的联系通道,因此吸附能力增强很多。

咪唑及其衍生物已经用于从水中分离金属离子<sup>[101]</sup>, 研究发现质子化的形式对 Cr(VI)阴离子形式有很好的螯合作用, 并且它们将成为分离 Cr(VI)很有前途的一类配体。Park 等<sup>[102]</sup>研究 SiO<sub>2</sub> 为骨架, 孔隙表面集咪唑配体, 其实验最大吸附量是 2.93 mmol/g (152 mg/g)。

根据膨润土层间阳离子的可交换性, 利用 CS 在酸性溶液中带有正电荷的特性, 先将 CS 负载在膨润土上, 制成用于去除 Cr(VI)的固体复合吸附剂。从吸附原理分析, 首先, 一般情况下, 复合吸附剂可以发生共同吸附, 多组分的吸附剂比单组分的吸附剂的吸附容量大; 再者, 负载在大比表面积膨润土上的 CS 分子中的活性基团能更高效地与 Cr(VI)作用, 加快吸附平衡速度; 第三, 将廉价的膨润土与 CS 结合可以大幅度减少 CS 的用量、降低成本。与单一的膨润土或 CS 相比, 复合吸附剂对 Cr(VI)有很好的吸附作用, 而且具有操作方法简单、作用时间短、成本低、效果容易控制等优点, 可用于印染废水处理。复合吸附剂使用的材料具有价廉、来源丰富、环境友好的特点, 吸附后的吸附剂可用于制造建筑材料, 因此, 不会造成二次污染。实验结果表明, 复合吸附剂用于处理 Cr(VI)溶液时, 取得了比较好的效果<sup>[103]</sup>。

羟基磷灰石是一种天然生物矿物材料, 具有良好的生物相容性和环境友好性。大量研究表明, 羟基磷灰石对 Cd、Co、Pb、Zn 等重金属元素具有良好的吸附性能<sup>[104,105]</sup>, 但因机械性能差、稳定性较低, 阻碍了其在重金属废水实际处理中的大规模推广和应用。因此, 利用聚合物进行复合的羟基磷灰石生物材料受到了广泛关注。天然聚合物 CS 具有良好的生物相容性、生物可降解性、易于改性、无毒等优点, 具有独特优势, 将其与羟基磷灰石进行复合得到的复合材料与羟基磷灰石相比, 其吸附去除性能明显增强, 原因是: (1) 羟基磷灰石主要依靠表面吸附和离子交换吸附 Cr(VI)。复合材料中羟基磷灰石由于结构和晶型与纯羟基磷灰石相比并未发生较大的变化, 因此也具有表面吸附和交换吸附 Cr(VI)的能力; 而且, 与纯羟基磷灰石相比, 羟基磷灰石复合材料拥有更大的比表面积, 更有利于吸附反应的进行; (2) CS 的独特结构也是复合材料对 Cr(VI)吸附性能提高的原因之一, 在酸性条件下, CS 上的氨基和羟基质子化后带正电荷, 这有利于对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的吸附<sup>[106]</sup>, 其吸附性能明显优于将纯羟基磷灰石和 CS 固体放入研钵中研磨均匀所制得的羟基磷灰石/CS 物理混合材料, 这是由于在复合材料中羟基磷灰石和 CS 并不是简单的机械混合, 而是发生了有机的复合。复合材料形成过程中, 壳聚糖的-OH 和-NH 与 Ca<sup>2+</sup>有强烈的相互作用, 对 Ca<sup>2+</sup>可以起到定位作用, 使 CS 周围的 Ca<sup>2+</sup>浓度高, 从而吸引 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和溶液中的 OH<sup>-</sup>在 CS 周围迅速形成羟基磷灰石晶体<sup>[107]</sup>, 并使得羟基磷灰石能够较为均匀地分散在 CS 表面, 减少了羟基磷灰石的团聚, 提高了它的分散性, 而物理混合中的羟基磷灰石的结构紧密、团聚严重, 从而影响了其吸附性能。

经 HCl 改性后的沸石对 Cr(VI)的吸附量比天然沸石的要大, 这是因为天然沸石经过酸改性后, 其内部孔道的内表面上带有 H<sup>+</sup>, 而模拟溶液中, Cr(VI)以 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形式存在, 沸石表面的正电荷数量增加, 导致了酸改性沸石对 Cr(VI)的吸附量增加。改性沸石/三元乙丙橡胶复合材料的吸附量要远远大于酸改性沸石, 这是因为复合材料中助水剂 PEG-2000 的加入, 其表面及内部出现了大量的吸水孔道, 水分子携同 Cr(VI)通过吸水孔道进入到材料内部, 一方面复合材料内部的酸改性沸石对 Cr(VI)发生交换吸附作用; 另一方面, 吸水孔道的出现, 使复合材料内部呈现多孔状, 其比表面积增大, 发生毛细管作用促进吸附。所以, 改性沸石/三元乙丙橡胶复合材料对水中 Cr(VI)的平衡吸附量最大<sup>[108]</sup>。

表 1 不同吸附剂的吸附能力

Tab.1 The adsorption abilities of various adsorption agents

吸附剂	饱和吸附量/(mg/g)	移除率/%	吸附模型
粘土	0.572		Langmuir
坡缕石	58.5		Langmuir
多层介孔 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.7	95	Langmuir

赤铁矿	4.80		Freundlich
活性炭	33.4		Langmuir
水合氧化钛(IV)	5.0		Langmuir
活性碳	34.7		Langmuir
锯末活性炭	65.8		Langmuir
改性海泡石	60	>98	Freundlich
氨基改性介孔 SiO <sub>2</sub>	111.1		Langmuir
磁改性多壁碳纳米管	14.28		Langmuir
氨基功能化的多孔 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.5		Langmuir
干褐藻马尾藻类海草	3.69		Langmuir
玉米杆	83.7		Langmuir
麦麸	4.53	51	Freundlich
生米糠	0.07		Freundlich
椰子壳纤维			Langmuir
壳聚糖	273		Langmuir
聚苯胺	101		—
乙二醇改性甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-二乙			
烯基苯三元共聚物	61.35		Langmuir
丙烯腈-二乙烯基苯共聚物	80		Freundlich
环氧丙基甲基丙烯酸酯基聚合物	109.54		Langmuir
纳米氧化铁负载环氧丙基甲基丙烯酸酯基聚合物	157.52		Langmuir
改性麦麸	5.28	90	Freundlich
乙二醇改性淀粉	15.17		Freudlich
胺化聚丙烯腈纤维	17	96	—
氨基改性聚丙烯酰胺接枝椰子壳纤维	12.43	99.4	Freundlich
氨基改性缩水甘油甲基丙烯酸酯共聚物	110		Langmuir
乙二醇改性壳聚糖树脂	51.82		
羧酸聚丙烯酰胺接枝木屑-Fe(III)复合体	172.74		Langmuir
咪唑功能化溶胶凝胶吸附剂	152		Langmuir
甲基丙烯酸缩水甘油酯改性纤维素	123.6	99.2	Langmuir
Fe(III)复合氨基官能化聚丙烯酰胺接枝纤维素	142.76		Langmuir
聚苯胺-坡缕石复合材料	198		—
藻朊酸盐-针铁矿复合材料	27.1		Langmuir
改性沸石-三元乙丙橡胶复合材料	9.25		Freundlich

### 3 吸附模型

#### 3.1 动力学模型

吸附动力学的研究描述了溶质的吸收率,这一速率控制了吸附剂在固液界面吸附的时间。化学动力学为反应途径和反应达到化学平衡的时间提供了信息,吸附动力学展现出对于吸附剂材料的物理和/或者化学性能有很大的依赖性。有许多不同的模型来分析反应的机理,实验数据与模型预测值的一致性用相关系数来描述(其值接近或者等于 1)。

##### 3.1.1 反应模型

3.1.1.1 准一级动力学模型 它是第一个用于基于固体能力的<sup>[109]</sup>固液系统的吸附方程<sup>[110]</sup>。准一级模型通常用于均质吸附剂和物理吸附<sup>[111, 112]</sup>。准一级方程通常是用式(2)表达。

$$dq/dt=k_1(q_e-q_t) \quad (2)$$

式中,  $q_e$  和  $q_t$  (mg/g)分别是平衡时刻与任意时刻  $t$  的吸附能力;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )是准一级吸附的速率常数。其线性表示如式(3):

$$\log(q_e-q_t)=\log q_e-(k_1/2.303)t \quad (3)$$

其中,  $\log(q_e-q_t)$  的值与  $t$  的值是线性相关的,  $k_1$  从斜率就可以确定下来。但是这个线性关系式与真正的



一阶方程是不同的,主要有两方面的原因:1) 参数  $k_1(q_e - q_t)$  不能代表可用位点的数量;2) 参数  $q_e$  是可调节的参数,它经常是不等于  $\log(q_e - q_t)/t$  的截距,然而在真正的一级方程式中  $\log q_e$  应该等于截距的。

3.1.1.2 准二级动力学模型 准二级动力学模型假设限速步骤是化学吸附或者说化学吸附步骤涉及吸附剂与被吸附物之间共享或交换的原子价力,如式(4):

$$dq/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

其中,  $k_2(\text{g}^{-1}\text{min}^{-1})$  是准二级吸附的速率常数。其线性形式为式(5):

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (5)$$

如果遵守准二级动力学,  $t/q_e$  与  $t$  应呈线性,用斜率和截距就可以确定  $q_e$  和  $k_2$ 。

3.1.2 基于扩散的模型<sup>[113]</sup> 对于一个固液反应过程来说,溶质的转移通常既靠颗粒扩散来表征,也靠粒子内的扩散来控制。粒子扩散以及粒子内的扩散都由简单的公式来表示,分别是:

离子扩散控制方程:

$$\ln[(1 - C_t)/C_e] = -k_p t \quad (6)$$

粒子内扩散公式<sup>[114]</sup>:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (7)$$

其中,  $k_p$  是粒子的速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_i$  是粒子内的速率常数( $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ ),  $C$  是截距。

## 3.2 等温吸附模型

吸附等温线对于设计吸附过程来说是十分重要的,同时它还提供了在研究条件下吸附剂的吸附能力。尽管关于吸附等温线的模型很多,Langmuir 和 Freundlich 模型却是最常用于文献当中的方程式。它们能够表述吸附剂上被吸附的重金属离子与溶液中重金属离子之间的非线性关系。它们十分简单并且能够很好地描述大范围操作条件下的实验过程<sup>[115]</sup>。

3.2.1 Langmuir 等温吸附模型 Langmuir 吸附等温模型是基于 1916~1918 年由美国物理化学家 Langmuir 提出的单分子层吸附理论。该理论针对气体在固体表面的吸附作用并基于下列假设:(i) 分子被吸附在吸附剂表面特定的吸附位上;(ii) 每个吸附位只能和一个吸附质子结合;(iii) 所有吸附位的吸附势是相等的;(iv) 邻近吸附质分子间没有相互作用力。后来发现,很多稀溶液中的吸附等温线也可以用 Langmuir 吸附等温式来描述,此时 Langmuir 吸附等温式表达为式(8):

$$x/m = Q_0 b C_e / (1 + b C_e) \quad (8)$$

Langmuir 方程的线性化形式为式(9):

$$C_e/q_e = 1/(Q_0 \times b) + C_e/Q_0 \quad (9)$$

其中,  $m$  为吸附剂的质量;  $x$  是被吸附溶质的物质的量;  $C_e$  表示达到平衡后溶液中铬离子浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $q_e$  表示平衡时吸附量( $\text{mg/g}$ );  $b$  表示与吸附能或者吸附焓相关的吸附平衡常数( $\text{L/mg}$ );  $Q_0$  为单层饱和吸附量( $\text{mg/g}$ )。  $Q_0$  的值从由  $C_e/q_e$  与  $C_e$  得到的直线的斜率和截距来计算,其中,这条直线得到的相关系数高于 0.99。另一个 Langmuir 等温方程重要的特点是能够用一个极小量常数  $R_L$  (被称为分离系数或平衡参数) 来表达,其计算如式(10)所示:

$$R_L = 1/(1 + b C_0) \quad (10)$$

式中,  $C_0$  是铬离子溶液的原始浓度( $\text{mg/L}$ )。  $R_L$  的大小决定吸附过程的可行性,  $R_L > 1$ , 吸附是不利于进行的;  $R_L = 1$ , 吸附是线型的;  $R_L < 1$ , 吸附可以进行;  $R_L = 0$ , 吸附是不可逆的。

3.2.2 Freundlich 等温吸附模型 Freundlich 等温吸附模型最早是在 1906 年基于吸附剂分子之间相互作用力的多层吸附提出的。此模型是经验式,它基于吸附剂表面是非均相的,由不同种类的吸附位组成,并且每个吸附位都可以用 Langmuir 等温式的假设来模拟的。Freundlich 等温吸附方程的应用表明吸附能在一个吸附剂的吸附中心完成后是以指数的形式减少的<sup>[116]</sup>。对于稀溶液中的吸附,其表达式为式(11):

$$q_e = KC^{1/n} \quad (11)$$

线性化形式为:

$$\log q_e = \log K + (1/n) \log C_e \quad (12)$$

其中,  $C_e$ (mg/L)表示达到平衡后溶液中吸附质的质量浓度;  $q_e$ (mg/g)表示平衡吸附量;  $K$ 、 $n$ 为 Freundlich 吸附等温常数,  $1 < n < 10$  表示优惠吸附。由  $\log q_e$  与  $\log C_e$  得到的直线的斜率和截距能够得到  $K$  和  $n$  的值。 $K$  和  $n$  都会影响等温吸附。大量的工作<sup>[117~120]</sup>已经用 Freundlich 等温吸附模型来研究 Cr(VI) 的去除。

各式各样的适用于单溶质系统的经验模型都已用于描述生物吸附平衡, Langmuir 和 Freundlich 方程式是最著名的, 也是运用最广泛的。然而, 在许多情况下, 这些模型描述不同条件的吸附现象和隐藏的物理意义也是存在不足的。再者, 预测的实验结论与实际不同条件下的情况是很难吻合的。

3.2.3 卡方分析 卡方分析被研究来确定符合吸附材料吸附 Cr(VI) 的等温模型<sup>[113]</sup>。其数学表达式为:

$$\chi^2 = \sum [(q_e - q_{e,m})^2 / q_{e,m}] \quad (13)$$

其中,  $q_{e,m}$  是从模型中计算出的吸附能力(mg/g),  $q_e$  是实验得出的平衡吸附量(mg/g)。如果实验得出的数据与理论数据相似的话,  $\chi^2$  将是一个很小的值, 相反, 如果它们不同的话,  $\chi^2$  会很大。

3.2.4 Redlich-Peterson 等温吸附模型

$$q_e = \frac{K_R C_e}{a_R C_e^{b_R} + 1} \quad (14)$$

其中,  $K_R$ ,  $a_R$  和  $b_R$  是 Redlich Peterson 等温吸附方程常数;  $q_e$  是平衡吸附能力。

3.2.5 Sips(Langmuir-Freundlich)方程

$$q_e = \frac{q_{\max} (b_s C_e)^{n_s}}{1 + (b_s C_e)^{n_s}} \quad (15)$$

其中,  $q_{\max}$ ,  $b_s$  和  $n_s$  是 Sips 等温吸附方程常数, 它们分别是最大吸附量、平衡常数以及非均质性的因素。

## 4 结语

重金属铬的吸附材料种类繁多, 性能高低不一。聚合物作为新兴吸附材料, 展现出颇为乐观的发展前景, 不仅吸附能力优越, 且具有更好的选择性能和更灵敏的检测限度。多篇文献均展现出高分子材料可重复利用的性质, 这为经济发展、可持续发展的环境主题奠定了良好的基础。并且随着高分子与其他材料的复合使吸附能力进一步的改善, 从而可以使许多废料变废为宝, 经济节约。相信随着技术的革新, 将有越来越多的高分子材料被开发与利用, 使得重金属污染问题能够得到改善。本文综合介绍了各类去除 Cr(VI) 的吸附材料, 分析讨论了其可能的吸附机理, 系统地阐述了各类吸附模型, 为重金属铬的吸附提供了很好的借鉴。

### 参考文献

- [1] D Park, Y Yun, J H Jo et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(14): 5059~5065.
- [2] A Y Dursun. *Biochem. Eng. J.*, 2006, 28(2): 187~195.
- [3] J O Nriagu, J M Pacyna. *Nature*, 1998, 333: 134~139.
- [4] G Bayramoglu, G Celik, E Yalcin et al. *J. Hazard. Mater.*, 2005, 119(1-3): 219~229.
- [5] T S Anirudhan, S Jalajamony, P S Suchithra. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, 335(1-3): 107~113.
- [6] S J Park, Y S Jang. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2002, 249(2): 458~463.
- [7] 韩玲玲, 曹惠昌, 代淑娟 等. *有色矿冶*, 2011, 27(3): 94~97.
- [8] J Wang, K Pan, E P Giannelis et al. *RSC Adv.*, 2013, 3(23): 8978.
- [9] M A Hanif, R Nadeem, H N Bhatti et al. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 139(2): 345~355.
- [10] 王谦, 成水平. *环境科学与技术*, 2010, 33(5): 96~102.
- [11] T S Anirudhan, S Rijith, P S Suchithra. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 115(4): 2069~2083.
- [12] K Pillay, E M Cukrowska, N J Coville. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 166(2-3): 1067~1075.
- [13] D Duranoğlu, A W Trochimczuk, U Beker. *Chem. Eng. J.*, 2012, 187(0): 193~202.

- [14] D Park, Y S Yun, C K Ahn et al. *Chemosphere*, 2007, 66(5): 939-946.
- [15] X S Wang, Y J Tang, L F Chen et al. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2010, 38(3): 263-267.
- [16] A A Muxel, S M N Gimenez, F A S Almeida et al. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2011, 39(3): 289-295.
- [17] X S Wang, Y Li, L P Huang et al. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2010, 38(5-6): 500-505.
- [18] J Ge, K Deng, W Cai et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2013, 401: 34-39.
- [19] W Cai, L Tan, J Yu et al. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239(0): 207-215.
- [20] V Linsha, P S Suchithra, A P Mohamed et al. *Chem. Eng. J.*, 2013, 220(0): 244-253.
- [21] S A Idris, K Alotaibi, T A Peshkur et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2012, 386(1): 344-349.
- [22] L Jin, R B Bai. *Langmuir*, 2002, 18(25): 9765-9770.
- [23] R S Bai, T E Abraham. *Water Res.*, 2002, 36(5): 1224-1236.
- [24] J M Tobin, J C Roux. *Water Res.*, 1998, 32(5): 1407-1416.
- [25] 李燕, 汪立今. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 104: 104-107.
- [26] G Bayramoglu, A Denizli, S Bektas et al. *Microchem. J.*, 2002, 72(1): 63-76.
- [27] F Veglio, F Beolchini. *Hydrometallurgy*, 1997, 44(3): 301-316.
- [28] 庞素娟, 钱倚剑, 黎良权. *海南大学学报(自然科学版)*, 1998, 16(3): 220-223.
- [29] D Mohan, C U Pittman. *J. Hazard. Mater.*, 2006, 137(2): 762-811.
- [30] D Park, Y S Yun, J M Park. *Ind. Eng. Chem.*, 2006, 45(7): 2405-2407.
- [31] D Mohan, K P Singh, V K Singh. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(4): 1027-1042.
- [32] D Zhao, A K S Gupta, L Stewart. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37(11): 4383-4387.
- [33] 李增新, 薛淑云. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(1): 6-11.
- [34] S Babel, T A Kurniawan. *J. Hazard. Mater.*, 2003, B97: 219-243.
- [35] L Mercier, C Detellier. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(5).
- [36] D Mohan, K P Singh, V K Singh. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (4): 1027-1042.
- [37] M Ghiaci, R Kia, A Abbaspur et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2004, 40(3): 285-295.
- [38] D W Fuerstenau, K Osseo-Asare. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1987, 118(2): 524-542.
- [39] K Hadjiivanov, D Klissurski, M Kantcheva. *J. Chem. Soc., Faraday Transact.*, 1991, 87(6): 907-911.
- [40] E Vasileva, K Hadjiivanov, P Mandjukov. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 1994, 90(1): 9-15.
- [41] R M Cheng, S J Ou, B Xiang et al. *J. Polym. Res.*, 2009, 16(6): 703-708.
- [42] G M Gadd. *New Phytologist*, 1993, 124(1): 25-60.
- [43] D Kratochvil, P Pimentel, B Volesky. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(18): 2693-2698.
- [44] R Kunin. *Pure Appl. Chem.*, 1976, 46(2-4): 205-211.
- [45] M Otero, M Zabkova, A E Rodrigues. *Sep. Purif. Technol.*, 2005, 45(2): 86-95.
- [46] P Cornel, H Sontheimer. *Chem. Eng. Sci.*, 1986, 41(7): 1791-1800.
- [47] P Cornel, H Sontheimer, R Scott Summers et al. *Chem. Eng. Sci.*, 1986, 41(7): 1801-1810.
- [48] R Kunin. *Polym. Eng. Sci.*, 1977, 17(1): 58-62.
- [49] V A Davankov, S V Rogoshin, M P Tsyurupa. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1974, 47(1): 95-101.
- [50] B J Pan, B C Pan, W M Zhang et al. *Chem. Eng. J.*, 2009, 151(1-3): 19-29.
- [51] L H Chen. *China New Technol. Prod.*, 2009, 12(6).
- [52] C Kantipuly, S Katragadda, A Chow et al. *Talanta*, 1990, 37(5): 491-517.
- [53] K A K Ebraheem, S T Hamdi. *React. Funct. Polym.*, 1997, 34(1): 5-10.
- [54] M R Lutfor, S Silong, W M Zin et al. *Eur. Polym. J.*, 2000, 36(10): 2105-2113.
- [55] T Kaliyappan, P Kannan. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25(3): 343-370.
- [56] H Dinçalp, F Toker, İ Durucasu et al. *Dyes and Pigments*, 2007, 75(1): 11-24.
- [57] V I Prissakar, V I Tsapkov, S A Buracheeva et al. *Pharma. Chem. J.*, 2005, 39(6): 313-315.
- [58] R B Singh, P Jain, R P Singh. *Talanta*, 1982, 29(2): 77-84.
- [59] P Kandasamy, M Sasidaran, N Janaki et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 124(5): 3600-3605.
- [60] V Neagu, S Mikhalovsky. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 183(1-3): 533-540.
- [61] Rivas, B L Pereira, E D Moreno-Villoslada et al. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28(2): 173-208.
- [62] I Dakova, I Karadjova, I Ivanov et al. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 584(1): 196-203.
- [63] A G Kılıç, S Malcı, Ö Çelikbıçak et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 547(1): 18-25.
- [64] Y Liu, X Chang, D Yang et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 538(1-2): 85-91.
- [65] N Pekel, H Savas, O Güven. *Colloid Polym. Sci.*, 2002, 280(1): 46-51.
- [66] A Baraka, P J Hall, M J Heslop. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 140(1-2): 86-94.
- [67] A Dişbudak, S Bektas, S Patır et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2002, 26(2-3): 273-281.
- [68] C Liu, R Bai, L Hong. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, 303(1): 99-108.
- [69] C Liu, R Bai, L Hong et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2010, 345(2): 454-460.
- [70] L Chen, C Guo, Y Guan et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, 56(2): 168-174.
- [71] L J Li, F Q Liu, X S Jing et al. *Water Res.*, 2011, 45(3): 1177-1188.
- [72] S M Chergui, N Abbas, T Matrab et al. *Carbon*, 2010, 48(7): 2106-2111.
- [73] L Lei, X Liu, Y F Li et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 125(3): 866-871.
- [74] N Bereli, G Şener, E B Altıntaş et al. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2010, 30(2): 323-329.
- [75] 郑凤英, 钱沙华, 李顺兴. *环境科学*, 2006, 27(6): 1140-1143.
- [76] 李延斌, 张健, 高保娇. *功能高分子学报*, 2009, 22(3): 243-247.

- [77] 安富强, 代新, 王晓华 等. 化学通报, 2012, 75(5): 446~451.
- [78] S Deng, R Bai. *Water Res.*, 2004, 38(9): 2424~2432.
- [79] M R Gandhi, S Meenakshi. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 203~204(0): 29~37.
- [80] Q S Wang, Q L Wan. *J. Fujian Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2006, 22(2): 64~67.
- [81] I G Shibi, T S Anirudhan. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, 81(3): 433~444.
- [82] D W O'Connell, C Birkinshaw, T F O'Dwyer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 99(6): 2888~2897.
- [83] T S Anirudhan, J Nima, P L Divya. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 279(0): 441~449.
- [84] D Mohan, C U Pittman. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 142(1~2): 1~53.
- [85] B F Noeline, D M Manohar, T S Anirudhan. *Se. Purif. Technol.*, 2005, 45(2): 131~140.
- [86] S E Abdel-Aal, Y H Gad, A M Dessouki. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 99(5): 2460~2469.
- [87] M N Amin, S Kaneco, T Kitagawa et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(24): 8105~8110.
- [88] I G Shibi, T S Anirudhan. *Chemosphere*, 2005, 58(8): 1117~1126.
- [89] N Biçak, D C Sherrington, B F Senkal. *React. Funct. Polym.*, 1999, 41(1~3): 69~76.
- [90] T S Anirudhan, M R Unnithan, L Divya et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104(6): 3670~3681.
- [91] M J Caulfield, G G Qiao, D H Solomon. *Chem. Rev.*, 2002, 102(9): 3067~3084.
- [92] M R Unnithan, V P Vinod, T S Anirudhan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(9): 2247~2255.
- [93] C Raji, T S Anirudhan. *Water Res.*, 1998, 32(12): 3772~3780.
- [94] K Kurita, Y Koyama, A Taniguchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31(5): 1169~1176.
- [95] 陈维璞, 张恩浩, 林永波. *环境保护科学*, 2010, 36(2): 14~16.
- [96] Y L Lei, D Q Lin, S J Yao et al. *React. Funct. Polym.*, 2005, 62(2): 169~177.
- [97] H Chen, A Wang. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, 307(2): 309~316.
- [98] X G Li, M R Huang, S X Li. *Acta Mater.*, 2004, 52(18): 5363~5374.
- [99] F Belaiba, A H Meniai, M Bencheikh-Lehocine et al. *Desalination*, 2004, 166(0): 371~377.
- [100] J H Potgieter, S S Potgieter-Vermaak, P D Kalibantonga. *Minerals Eng.*, 2006, 19(5): 463~470.
- [101] P D Verweij, S Sital, M J Haanen et al. *Eur. Polym. J.*, 1993, 29(12): 1603~1614.
- [102] H J Park, L L Tavlarides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(10): 3401~3409.
- [103] 万清黎, 王琼生, 黄群增 等. *工业用水与废水*, 2006, 37(1): 44~47.
- [104] 夏畅斌, 何湘柱. *材料保护*, 2000, 33(3): 19~20.
- [105] 潘献辉. *工业水处理*, 1986, 6(3): 49~50.
- [106] 唐兰模, 沈敦瑜, 符迈群 等. *化学世界*, 1998, 1998(39): 10.
- [107] 杨辉, 张园园. *人工晶体学报*, 2012, 41(1): 209~2021204.
- [108] 刘秀奇, 邢贺钦, 郑邦璋 等. *弹性体*, 2012, 22(2): 55~57.
- [109] S H Hasan, K K Singh, O Prakash et al. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 152(1): 356~365.
- [110] Y S Ho. *Scientometrics*, 2004, 59(1): 171~177.
- [111] A Heidari, H Younesi, Z Mehraban. *Chem. Eng. J.*, 2009, 153(1~3): 70~79.
- [112] F Granados-Correa, N G Corral-Capulin, M T Olguin et al. *Chem. Eng. J.*, 2011, 171(3): 1027~1034.
- [113] R Karthik, S Meenakshi. *J. Water Proc. Eng.*, 2014, 1: 37~45.
- [114] Y Wu, H Luo, H Wang et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2013, 394(0): 183~191.
- [115] Z Aksu, E Balibek. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 145(1~2): 210~220.
- [116] D Bagchi, S J Stohs, B W Downs et al. *Toxicology*, 2002, 180(1): 5~22.
- [117] P Sun, Z T Liu, Z W Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(14): 6882~6889.
- [118] D Nityanandi, C V Subbhuraam. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170(2~3): 876~882.
- [119] M Y Arica, G Bayramoğlu. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2005, 253(1~3): 203~211.
- [120] E Oguz. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2005, 252(2~3): 121~128.