

· 综述 ·

文章编号: 1001-5493(2024)03-0182-14

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024010054

## 改性有机高分子吸附剂分离去除强酸性溶液中重金属的研究进展\*

蒋燕妮, 张为国, 王丽婷, 刘福强\*\*

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023)

**摘要:** 吸附法是破解强酸性废水中重金属资源化处理难题的关键路径, 其核心是新型吸附剂的研发与应用。含有特殊功能基的耐酸型改性有机高分子吸附剂具有较大的吸附容量与良好的选择性, 适用于强酸性重金属废水处理、重金属废液提纯除杂等领域。文章重点针对改性人工合成高分子吸附剂和改性天然高分子吸附剂2类有机高分子吸附剂, 系统比较分析了其分离去除强酸性溶液中重金属的特性与机制。对比分析发现, 天然高分子吸附剂价格低、环保并带有丰富的配位基团, 易接枝具有较强重金属阳离子亲和力、较低 $pK_a$ 值的功能基, 可充分发挥络合和静电作用提高其耐酸性及选择性, 是耐酸型高性能改性有机高分子吸附剂的重要发展方向。

**关键词:** 强酸性, 分离去除, 有机高分子, 吸附剂, 重金属

**中图分类号:** O647.3 **文献标志码:** A

### 1 前言

强酸性重金属废水主要来源于钢铁酸洗、电镀漂洗、有色金属冶炼、金属矿山开采等过程, 呈现来源广泛、行业分散的特点<sup>[1]</sup>。其中, 我国钢铁酸洗废水每年产生量为1.2亿~2.0亿t, 呈强酸性 ( $pH \leq 3.0$ ), 且含有Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Zn(II)、Fe(II)等复杂重金属离子, 不但会降低地表水体的pH值, 还会引起强烈的腐蚀作用, 极易通过管道渗入地下进而污染地下水体<sup>[2-3]</sup>。近年来, 随着我国水体重金属污染治理进入系统性治理新阶段, 强酸性废水中重金属的资源化处理成为行业难点<sup>[4]</sup>。一方面, 重金属毒性大、难降解、易富集, 进入人体后会产生神经毒性、免疫毒性和内分泌干扰等危害<sup>[5]</sup>; 另一方面, 重金属元素的伴生性导致强酸性废水

中的重金属都不是单一存在的, 进一步强调了强酸性废水中重金属的分离是亟待解决的现实难题。因此, 亟需创新研发可直接高效分离去除强酸性废水中重金属的新技术。

面对复杂的水质和日益严格的标准, 强酸性重金属废水处理技术不断推陈出新。然而, 利用常规技术处理强酸性废水面临若干难题, 例如: 化学沉淀法需要大量化学试剂来沉淀重金属, 不适用于强酸体系<sup>[6]</sup>; 离子交换法受高浓度 $H^+$ 的影响, 表现出竞争性质子化效应<sup>[7]</sup>; 电化学和膜分离法的能耗较高, 且在强酸性废水中的使用寿命大大缩短<sup>[8-9]</sup>。相比而言, 吸附法具有运行成本低、再生利用率高、抗干扰能力强、可选择性分离等优点, 尤其适用于重金属离子的分离纯化与资源回收, 已成为国内外学者的重点研究对象<sup>[10]</sup>。然而, 常规吸附剂大多

\* 收稿日期: 2023-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 51878334)。

作者简介: 蒋燕妮 (1999—), 硕士研究生。

\*\*通信作者: 刘福强, E-mail: lfq@nju.edu.cn。

引用本文: 蒋燕妮, 张为国, 王丽婷, 刘福强. 改性有机高分子吸附剂分离去除强酸性溶液中重金属的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(3): 182-195.

**Citation:** JIANG Yan-ni, ZHANG Wei-guo, WANG Li-ting, LIU Fu-qiang. Research Progress of on the Separation and Removal of Heavy Metals from Strong Acidic Solutions by Modified Organic Polymer Adsorbents[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(3): 182-195.

仅在弱酸条件下发挥作用,在强酸性溶液中,高浓度 $H^+$ 会导致大多数官能团难解离或质子化,从而丧失配位能力,难以实现重金属离子的高选择性分离去除;同时,多种重金属离子的物化性质相近,会产生位点直接竞争,并存在电荷排斥互扰效应<sup>[11]</sup>。综上,研发、优选适用于强酸性溶液中重金属分离去除的耐酸型吸附剂,能够有效提升吸附容量与选择性,是实现强酸性重金属废水资源化处理的关键。

尽管二氧化硅( $SiO_2$ )、沸石、蒙脱石等无机吸附剂十分稳定,但其经多种方法改性后仍难适用于强酸体系,普遍存在吸附容量低、吸附选择性与循环再生性差等不足<sup>[12-13]</sup>。Radi等<sup>[12]</sup>将 $\beta$ -酮烯醇-呋喃接枝到 $SiO_2$ 上,在 $pH=2.0$ 时,其对多种重金属离子的吸附容量最高仅为 $22.30\text{ mg/g}$ ; Jamasbi等<sup>[14]</sup>报道的改性核壳磁性 $SiO_2$ 纳米粒子 $Fe_3O_4@SiO_2@(BuSO_3H)_3$ ,在 $pH=3.0$ 的强酸条件下对多种重金属离子的去除率均低于 $20\%$ ,且选择性不足。相比而言,人工合成以及天然有机高分子吸附剂因具有多种官能团,不仅可通过离子交换或络合等作用分离去除重金属离子,而且易于接枝改性<sup>[15]</sup>。对有机高分子吸附剂进行设计和改性,既可有效优化其吸附特性,又可改善其自身结构,因而成为强酸性溶液中重金属分离去除的重要研究领域。

## 2 改性人工合成高分子吸附剂

人工合成高分子吸附材料是通过化学方法合成的自然界中不存在的吸附材料。1907年,美国化学家贝克兰首次制得酚醛树脂,标志着人类应用合成方法有目的地合成高分子材料的开始。20世纪60年代,吸附树脂出现并在80年代后实现大规模工业生产和应用,自此人工合成高分子吸附材料持续蓬勃发展<sup>[16-17]</sup>。由于自身结构的特点,该类吸附剂具有力学强度高、热稳定性好等优点,且可以根据吸附对象的结构和性能特点进行定向设计与合成,以更好地满足重金属选择性吸附分离要求,因而被广泛关注<sup>[18]</sup>。

用于重金属吸附的人工合成高分子吸附材料中,较为典型的是树脂,其主要包括离子交换树脂和螯合树脂。其中,螯合树脂具有优异的骨架结构和机械强度,可综合发挥静电作用、

离子交换等物理化学及高分子化学效应,对多种重金属离子具有强亲和力、高选择性,能从极端复杂体系中选择性捕集、分离、富集和回收特定的重金属离子,从而实现重金属的高效低耗分离回收<sup>[19-21]</sup>。

含有二甲基吡啶胺的M4195和TP220商业树脂即使在 $pH=1.0$ 的情况下也具有好的吸附能力,但由于二甲基吡啶胺的价格昂贵,其成本较高,且仅对 $Cu(II)$ 、 $Ni(II)$ 和 $Pb(II)$ 表现出强亲和力,因此很少被用于含有多种重金属的低浓度废水处理<sup>[22]</sup>。为降低成本,提升吸附材料在强酸性条件下的特异性以及对特定官能团的利用率,相似官能化的吸附材料被广泛研究。Zong等<sup>[23]</sup>以聚丙烯酸甲酯-二乙烯苯为基体制得二甲基吡啶胺螯合树脂(PAPY),在 $pH=2.0$ 时,PAPY对 $Ni(II)$ 和 $Co(II)$ 的吸附容量分别为 $64.20\text{ mg/g}$ 和 $87.04\text{ mg/g}$ , $Ni(II)/Co(II)$ 双组分体系的选择性分离系数高达 $129.2$ (初始浓度 $Ni(II)/Co(II)=1:5000$ )。Lv等<sup>[24]</sup>发现,该吸附剂还可以通过2段 $pH$ 调节工艺从强酸洗废水中依次分离 $Cu(II)/Ni(II)/Fe(II)$ ,在第一阶段( $pH=1.0$ ), $Cu(II)-Ni(II)-Fe(II)$ 体系中 $Cu(II)/Ni(II)$ 的分离系数达到 $61.43$ ;在第二阶段( $pH=2.0$ ), $Ni(II)-Fe(II)$ 体系中 $Ni(II)/Fe(II)$ 的分离系数达到 $92.82$ 。Liu等<sup>[25]</sup>在乙二胺或四乙烯五胺中间体改性的基础上,制备了2种不同微结构的耐酸二甲基吡啶胺螯合树脂——PMAA-PD和PMAD-PD,二者在 $pH=2.0$ 条件下对 $Ni(II)$ 的吸附容量( $90.57\text{ mg/g}$ 和 $101.07\text{ mg/g}$ )分别比商业树脂M4195高 $37.54\%$ 和 $53.49\%$ ,其中,PMAA-PD对 $Ni(II)/Co(II)$ 双组分体系的选择性分离系数为 $50.92$ (初始浓度 $Ni(II)/Co(II)=1:100$ ),比M4195高 $79.31\%$ ,更适合从酸性富钴液体中分离 $Ni(II)$ 以生产高纯度钴( $>99.99\%$ )。凌晨等<sup>[26]</sup>合成的吡啶基螯合树脂(PABPY)在 $pH=2.0$ 时,可选择性分离强酸高铁溶液中的 $Ni(II)$ 和 $Co(II)$ ,对 $Ni(II)$ 的吸附容量超过 $59.00\text{ mg/g}$ ,对 $Ni(II)/Co(II)$ 双组分体系的选择性分离系数为 $51.79$ (初始浓度 $Ni(II)/Co(II)=1:1$ )。

表1总结了改性人工合成高分子吸附剂对强酸体系中重金属离子的吸附特性,可见吡啶基螯合树脂具有独特的耐酸性和选择性等优势。然而,虽然上述人工合成高分子材料在强

**表1** 改性人工合成高分子吸附剂对强酸体系中重金属离子的吸附特性.**Table 1** Adsorption characteristics of modified synthetic polymer adsorbents for heavy metal ions in strong acid systems.

吸附剂	实验pH值	重金属	吸附容量(mg/g)	参考文献
PAPY	2.0	Ni(II)	64.20	[23-24]
	1.0	Cu(II)	87.04	[24]
PMAA-PD	2.0	Ni(II)	90.57	[25]
PMAD-PD	2.0	Ni(II)	101.07	
PABPY	2.0	Ni(II)	>59.00	[26]

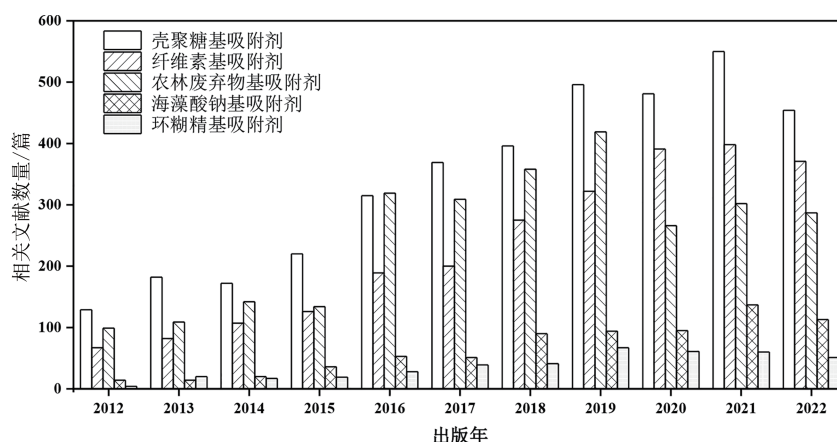
酸环境中对重金属离子的吸附有优异的表现,但其成本较高、制备复杂,且化学结构复杂、生物降解性较差,对环境存在潜在风险。目前,国内外高性能螯合树脂的品种少,且交联程度过大导致其在强酸下仍存在重金属吸附效率低、吸附容量小等不足,因而限制了其应用推广。

### 3 改性天然高分子吸附剂

#### 3.1 改性天然高分子吸附剂的研究现状

近年来,绿色、低碳理念深入人心,天然

高分子材料的合成方法快速发展。在高性能吸附剂开发方面,探索低成本、绿色的材料合成方法以及与天然高分子材料的复合,逐步成为研究热点<sup>[27-28]</sup>。在Web of science中输入关键词(“Heavy metals” “Adsorption” 和 “Cellulose” / “Chitosan” / “Cyclodextrin” / “Sodium alginate” / “Agricultural waste”)后分析搜索结果,天然有机高分子吸附剂在重金属离子废水治理领域中的研究趋势如图1所示。由图1可知,2012—2022年,天然高分子吸附剂在重金属离子废水治理领域获得了快速发展。

**图1** 天然高分子吸附剂在重金属离子废水治理领域中的研究趋势.**Figure 1** Research trends of natural polymer adsorbents in the field of heavy metal ion wastewater treatment.

常见的天然高分子材料(如纤维素、壳聚糖、海藻酸钠、环糊精、农林废弃物等),具有价廉、量大、配位基团丰富等优势。然而,天然高分子材料本身结构上的不足,使其难以适应强酸性重金属废水的复杂环境,限制了其耐酸性以及对重金属的吸附容量、选择性等性能。为克服自身性能缺陷,国内外学者对天然高分子材料进行了广泛的改性研究。表2总结了各类耐酸型改性天然高分子吸附剂对强酸体系中重金属离子的吸附特性。

#### 3.2 改性天然高分子吸附剂的结构特性

常规的天然高分子吸附剂不仅孔隙率高、比表面积大,而且富含大量活性官能团,如羟基、羧基、氨基等。这种特殊的结构,一方面使其本身具有一定的吸附能力,可通过离子交换或配位螯合作用吸附重金属;另一方面,有利于通过化学试剂对其分子链上的官能团进行修饰或引入新的化学基团,赋予其特定的功能,从而提高对强酸性重金属废水复杂环境的耐酸性、吸附容量和选择性。表3总结归纳了常见的

表2 改性天然高分子吸附剂对强酸体系中重金属离子的吸附特性.

Table 2 Adsorption characteristics of modified natural polymer adsorbents for heavy metal ions in strong acid systems.

吸附剂	实验pH值	重金属	吸附容量/去除率	参考文献	
纤维素基	BHAB-3	Cu(II)	>150 mg/g	[29]	
		Cr(VI)	>150 mg/g		
	CMC-AI	Co(II)	700 mg/g	[30]	
		Ni(II)	425 mg/g		
	(Cell-g-PAA)/KF	2.0	Cu(II)	>90%	[31]
PPy-cellulose	1.0~6.0	Hg(II)	>92%	[32]	
邻苯二硫醇改性CMC	0	Hg(II)	23 mg/g	[33]	
壳聚糖基	CC-GP-D	Pb(II)	200 mg/g	[34]	
		Cu(II)	65 mg/g		
	CNP	1.0	Cu(II)	32.6 mg/g	[35]
	CS-g-AOPAM	Cu(II)	>50 mg/g	[36]	
		Ni(II)	>60 mg/g		
	TCS	3.0	Hg(II)	18.71 mg/g	[37]
Cr(III)	5.97 mg/g				
PYCS	2.5	Fe(III)	66.20 mg/g	[38]	
环糊精基 ( $\beta$ -环糊精)	$\beta$ -CDPP	3.0	Pb(II)	576.92 mg/g	[39]
	EDTA- $\beta$ -CD	Cu(II)	>80%	[40]	
		Cd(II)	>80%		
$\beta$ -CCWB	2.0	Cr(VI)	206 mg/g	[41]	
海藻酸钠基	SA/PAMPS	/	Pb(II)	2042 mg/g	[42]
	DSA-AAD@Ca <sup>2+</sup>	1.0	Hg(II)	>80%	[43]
		1.0	Hg(II)	175.8 mg/g	
	PETA	3.0	Hg(II)	374.2 mg/g	[44]
		1.0	Cu(II)	117.76 mg/g	
PEIPD-CaA	1.0	Ni(II)	77.29 mg/g	[45]	
		Co(II)	41.89 mg/g		
农林废弃物基	FWNS	2.0	Pb(II)	>80 mg/g	[46]
	EPI-WS	2.2	Cr(VI)	76%	[47]
	SESD-PAA	2.0	Fe(III)	~28 mg/g	[48]
			Zn(II)	~30 mg/g	
	HLSs/PAA gel	3.0	U(VI)	661.01 mg/g	[49]

耐酸优势官能团及其结构。越来越多的研究表明,以纤维素、壳聚糖、海藻酸钠、环糊精及农林废弃物等天然高分子材料为基体进行耐酸优势官能团改性,有利于破解强酸性条件下吸附剂的吸附容量小及选择性差这一当前公认的难题。

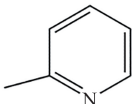
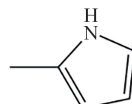
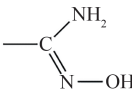
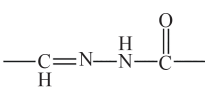
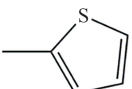
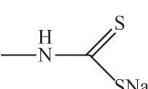
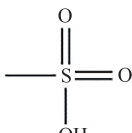
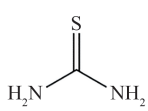
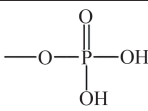
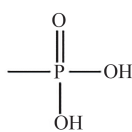
### 3.2.1 壳聚糖基改性吸附剂

壳聚糖(CS)是自然界中唯一的天然阳离子多糖,分子式为 $(C_6H_{11}NO_4)_n$ ,其分子链含有大量的氨基、羟基等活性官能团,已被广泛用于制备壳聚糖基多孔吸附剂,以去除废水中的重金属离子<sup>[50]</sup>。然而在pH值较低时,其链上的一

NH<sub>2</sub>会发生质子化形成-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>而易溶于水,造成螯合剂流失,不仅不利于强酸性溶液中重金属离子的吸附去除,且难以再生利用,限制了基于CS开发耐酸型吸附剂的研究<sup>[51]</sup>。虽然交联反应可以提高CS在酸性溶液中的化学稳定性,但氨基、羟基等官能团与交联剂的结合也会降低壳聚糖吸附位点的活性,从而影响其吸附能力<sup>[52]</sup>。为解决该问题,国内外学者积极探索合适方法对CS进行交联改性,例如:Zheng等<sup>[34]</sup>制备出一种聚乙烯亚胺二硫代氨基甲酸酯接枝CS基(CC-GP-D)吸附剂,可在pH=1.0时实现对

表3 耐酸优势改性官能团及其结构.

Table 3 Acid resistant advantage modified functional groups and their structures.

耐酸型优势改性官能团	官能团结构	亲和力较强的重金属离子
含N官能团	吡啶基 	Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Fe(III) [23-25, 35, 38, 45]
	吡咯基 	Hg(II)、Cr(VI)[32]
	偕胺肟基 	Cu(II)、Ni(II)[36]
	胺基 $\text{—NH}_2$	Cu(II)、Cr(VI)[29, 46]
	脲基 	Hg(II)[43]
含S官能团	噻吩基 	Hg(II) [37]
	黄原酸基 	Cu(II)、Pb(II)[34]
	磺酸基 	Pb(II)[42]
	硫脲基 	Hg(II)、Pb(II)[44]
	硫醇基 $\text{—SH}$	Hg(II)[33]
含P官能团	磷酸基 	Cu(II)、Pb(II)[39]
	膦基 	Cu(II)、Pb(II)[21, 36]
含O官能团	羧基 $\text{—COOH}$	Pb(II)、Cr(VI)[47]
	羟基 $\text{—OH}$	Pb(II)、Cr(VI)[47]

Pb(II)、Cu(II) 的高效吸附, 吸附容量分别为 200 mg/g 和 65 mg/g; Wang 等<sup>[35]</sup>制备了吡啶功能化树枝状多胺 CS 珠 CNP, 并将其与未吡啶化 CS 珠 CN 进行对比, 结果显示 CNP 在强酸性溶液 (pH=1.0) 中对 Cu(II) 的吸附容量可达 32.64 mg/g, 且证明仅吡啶基团中的 N 原子参与了吸附作用;

Tang 等<sup>[36]</sup>将偕胺肟和膦酸基团一并引入 CS, 成功制备出新型 CS 基吸附剂 CS-g-AOPAM, 其在 pH=2.0 时对 Cu(II) 和 Ni(II) 吸附容量可分别达到 50 mg/g 和 60 mg/g, 引入的膦酸基团可以电离, 并可在低 pH 下捕获重金属离子。

引入螯合能力较强的功能基团形成多齿螯

合配位结构, 不仅可有效解决CS基吸附剂耐酸性差的问题, 还可提高其对重金属离子的吸附容量以及选择性。Maity等<sup>[37]</sup>通过与CS上胺基的席夫碱缩合反应引入噻吩基团, 成功构建噻吩-CS 3D网络水凝胶 (TCS), 其在pH=3.0的溶液中对多组分体系中Hg(II)的吸附容量达到18.71 mg/g, 而对其他重金属阳离子几乎不吸附, 这主要是因为Hg(II)可以与TCS表面的羟基、亚胺基和噻吩基形成稳定的五元环配位结构, 而且噻吩基中的S原子和Hg(II)的强软-软组合以及空腔与Hg(II)大小吻合, 进一步增强了配位结构稳定性。Zhang等<sup>[38]</sup>制备的吡啶改性和戊二醛交联的CS吸附剂 (PYCS) 在pH=2.5条件下对Fe(III)的吸附容量可达66.20 mg/g, 且处理实际酸性废水 (pH=0.5) 时对Fe(III)的去除率为98.9%, 而对Pb(II)和As(III)的去除率仅有34.5%和28.6%, 这得益于吡啶基团与Fe(III)可以形成稳定的螯合物。综上所述, CS虽易在酸性条件下溶解, 但因易接枝改性大量羟基、氨基等官能团, 可有效提高其在强酸性溶液中的耐酸性和稳定性。

### 3.2.2 纤维素基改性吸附剂

纤维素 (CMC) 是一种天然线性高分子聚合

物, 分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ , 由 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基单体通过 $\beta$ -1, 4糖苷键连接形成<sup>[53]</sup>。在CMC分子链上, 每个葡萄糖基含有2个仲羟基、1个伯羟基以及环氧基团<sup>[54]</sup>。这些活性基团不仅可以在分子间和分子内形成大规模的氢键网络, 使CMC具有稳定的结构和较高的物理强度, 而且能作为吸附位点, 尤其是可以作为化学修饰的突破点, 引入更多活性基团, 提高其吸附能力<sup>[55]</sup>。然而, 直接利用CMC吸附重金属离子的效果较差, 尤其是在强酸条件下几乎丧失吸附能力, 因此研究人员常常对CMC进行化学改性, 引入各类活性基团提高其耐酸性。

Yang等<sup>[29]</sup>以CMC为基体材料, 通过2次简单的PEI修饰, 获得了双层中空微球 (BHAB-3), 在pH值为1.0~2.0时, 其对Cu(II)和Cr(VI)的吸附容量均高于150 mg/g。Li等<sup>[30]</sup>通过简单的交联工艺提出了仅由CMC和Al(III)组成的新型珠状吸附剂CMC-Al的制备方法, CMC-Al对Co(II)和Ni(II)的吸附容量在pH值为1.0~6.0的范围内均保持着稳定水平, 即使在pH=1.0强酸溶液中, 其吸附容量也可分别达到700 mg/g和425 mg/g, 如图2所示。

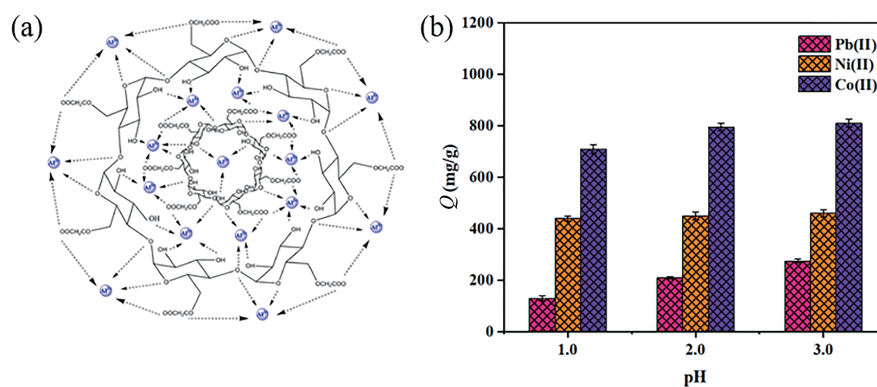


图2 (a) CMC-Al的结构; (b) 不同pH条件下CMC-Al对Pb(II)、Ni(II)和Co(II)的吸附容量<sup>[33]</sup>。

Figure 2 (a) Structure of CMC Al; (b) The adsorption capacity of CMC Al for Pb (II), Ni (II), and Co (II) under different pH conditions <sup>[33]</sup>.

虽然上述内容研究了改性吸附剂在强酸性条件下对典型重金属离子的吸附容量, 但并未评价其在复杂体系中的吸附选择性。Essawy等<sup>[31]</sup>利用黄腐酸钾和丙烯酸共同修饰CMC, 得到 (Cell-g-PAA)/KF, 发现其在pH值为2.0~3.0的溶液中对Cu(II)具有较高选择性 (去除率>90%), 而对Co(II)和Ni(II)均无吸附效果。此外, Hanif等<sup>[32]</sup>通过气相聚合在CMC网络上制

备聚吡咯多层次压板 PPy-cellulose, 其可在pH值为1.0~6.0的范围内对Hg(II)保持高去除率, 对于含Hg(II)、Ni(II)、Cu(II)和Zn(II)的复杂废水 (浓度均为100 mg/L), Hg(II)去除率可高达96%, 而其他离子的去除率均不足6%。Takagai等<sup>[33]</sup>制备的邻苯二硫醇改性CMC材料, 在pH=0时对Hg(II)的吸附容量可达23 mg/g, 而对其他14种重金属离子 (Ru(II)除外) 均无吸附能力。

### 3.2.3 海藻酸钠基改性吸附剂

海藻酸钠(SA)是一种从藻类中提取的天然聚阴离子多糖,分子式为 $(C_6H_7O_6Na)_n$ ,在褐藻中的含量为30%~40%。SA是一类丰富的可再生资源,具有生物相容性、生物可降解、可再生等特点,可与二价金属离子或小分子交联,形成互穿网状结构,即著名的“蛋-盒”结构<sup>[56]</sup>。SA分子链上含有丰富的羟基和羧基,难质子化且对重金属离子的吸附性良好,许多学者以此为基体进行改性以进一步提高吸附及耐酸性能。

Shao等<sup>[42]</sup>通过加热共价交联的方法,利用SA与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙-1-丙磺酸(AMPS)之间的氢键制备SA/PAMPS凝胶珠,研究表明,SA/PAMPS凝胶珠的吸附性能几乎不受pH值影响,对Pb(II)具有超高吸附容量(2042 mg/g),但未对其吸附选择性做出评价。Shi等<sup>[43]</sup>将SA醛化后接枝己二酸二肼(AAD),然后利用羧酸钙进行二次交联,成功制备了具有脲结构的SA吸附剂DSA-AAD@Ca<sup>2+</sup>,其在pH=1.0的强酸条件下对Hg(II)的去除率为80%以上,而对Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)的去除率不足40%,机理分析表明,吸附剂中以羧基和脲基与重金属离子的螯合作用以及与Ca<sup>2+</sup>的离子交换作用为主导。Gao等<sup>[44]</sup>通过表面改性和模板辅助聚合(凝胶化)的组合方法制备出一种多孔环氧氯丙烷/硫脲改性SA珠(PETA),其在pH值为1.0~3.0的范围内对重金属离子的吸附能力遵循Hg(II)>Pb(II)>Cd(II),从分离因子 $SF_{Hg}^{Cd}=27.00$ (pH=3.0)和 $SF_{Hg}^{Pb}=8.71$ (pH=1.0)来看,PETA显示出对Hg(II)良好的吸附选择性,这可以由软硬酸碱理论(HSAB)解释。研究表明,随着pH值的变化,其选择性吸附机理也发生变化:在pH=1.0时,PETA带正电荷,离子交换作用是其机理;随着溶液pH值升高到3.0,凝胶球表面的羧基去质子化带负电荷,与金属离子发生静电吸引,且吸附剂表面的一OH和—N—C=S基团与金属离子发生螯合反应。

Liu等<sup>[45]</sup>通过聚乙烯亚胺与2-甲基吡啶盐酸盐反应合成了一种甲基吡啶胺类聚合物PEIPD,以透析方式纯化PEIPD并将其添加到SA中,制成新型甲基吡啶胺类耐酸型SA水凝胶PEIPD-CaA,其在pH=1.0条件下对Cu(II)、Ni(II)和Co(II)的吸附容量分别达到117.76、77.29、

41.89 mg/g。当Cu(II)、Ni(II)和Co(II)分别与Zn(II)、Pb(II)等共存时,PEIPD-SA凝胶对3者的归一化选择性系数介于0.86~0.93,回收的3种离子纯度在85%以上。研究表明,捕获3种离子的关键结构是PEIPD中的双吡啶甲胺基团,它既可以独立发挥螯合作用,又可以与其他相邻的N供体(来自PEIPD)和O供体(来自海藻酸钙)协同螯合(图3)。由此可以发现,在吸附材料中引入吡啶基团可以提高其耐酸性及吸附选择性,其原因有以下3点:(1)吡啶环具有吸电子效应,使得N原子上的孤对电子Lewis碱性减弱,在强酸条件下难以质子化;(2)吡啶环是刚性环,增加功能基的空间位阻,可与重金属离子形成低配位数的配合物;(3)重金属离子与吡啶环上的N原子配位,不仅有配体到金属的配位键,还有金属到配体的反馈 $\pi$ 键,增强了键合稳定性。尤其是甲基吡啶胺结构,其中吡啶基的吸电子效应和质子化胺基的静电排斥作用,使吡啶氮的 $pK_a$ 值降低,在强酸环境中形成结构稳定的配合物,具有选择性吸附目标金属离子的潜力。

### 3.2.4 环糊精基改性吸附剂

环糊精(CD)是一种由 $\alpha$ -吡喃葡萄糖单元组成的天然低聚糖类,可以通过自身特殊的空腔结构捕获特定离子,呈现“内疏水、外亲水”的特性<sup>[57]</sup>。CD外表面的大量亲水羟基可以与金属离子以共价键连接,同时可以与其他聚合物的羧基脱水缩合,从而形成复杂的分子结构以适应更高的吸附要求,这使其成为一种富有潜力的重金属离子吸附剂。目前常见的CD有 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD 3种,分别由6、7、8个 $\alpha$ -吡喃葡萄糖单元组成,其中, $\beta$ -CD由于空腔尺寸合适且生产成本较低而被广泛应用<sup>[58]</sup>。

Sun等<sup>[39]</sup>采用一锅法合成了一种耐酸型 $\beta$ -CD-磷酸盐类吸附剂 $\beta$ -CDPPP,其在pH=3.0时对Pb(II)的去除率为89.4%,理论吸附容量高达576.92 mg/g,这主要与羟基(来自 $\beta$ -CD)、磷酸基的螯合配位及静电作用有关。Zhao等<sup>[40]</sup>以简单绿色的方法制备了一种EDTA交联的 $\beta$ -CD(EDTA- $\beta$ -CD)双功能吸附剂,并以环氧氯丙烷交联 $\beta$ -CD(EPI- $\beta$ -CD)为对比,在pH=1.0~6.0范围内,EDTA- $\beta$ -CD对初始浓度为100 mg/L的Cu(II)和Cd(II)的去除率都明显高于EPI- $\beta$ -CD,

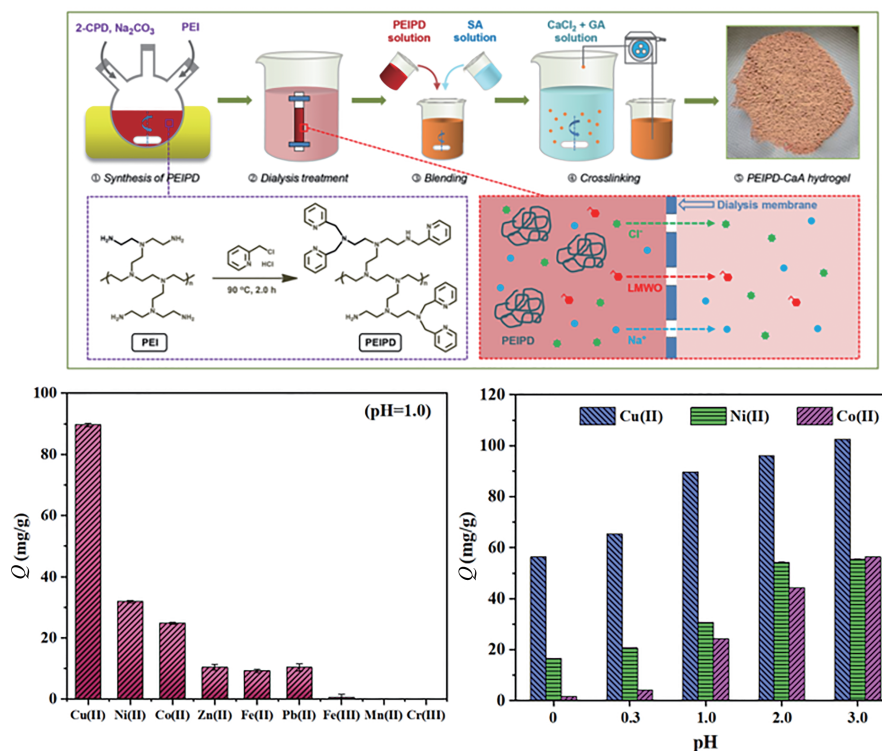


图3 PEIPD-CaA的结构及其吸附行为<sup>[45]</sup>。

Figure 3 Structure and adsorption behavior of PEIPD-CaA<sup>[45]</sup>。

且在 pH=2.0 时已超过 80%。其对于重金属离子吸附的主要机理为 EDTA 交联和 CD 空腔的空间效应，赋予了网络结构聚合物更多的活性位点，可以通过物理、化学吸附的共同作用将重金属离子结合到网络上。由此可见，CD 改性吸附剂可以综合其空腔的空间效应与亲水配位基团的络合作用，从而充分发挥其在强酸性溶液中的吸附性能优势。

除通过交联聚合合成吸附剂外，CD 还可以作为改性剂负载在其他载体上，如 CS、CMC、SiO<sub>2</sub> 等，通过这些载体合成功能化的耐酸吸附材料也是其未来发展的一个主要方向<sup>[59]</sup>。Huang 等<sup>[41]</sup>将合成的低成本  $\beta$ -CD-CS 改性核桃壳生物炭 ( $\beta$ -CCWB) 吸附剂用于去除水溶液中的重金属 Cr(VI)，在 pH=2.0 时  $\beta$ -CCWB 达到最佳吸附容量 206 mg/g，同时分析指出 Cr(VI) 通过静电作用吸附至带正电荷的材料表面，Cr(VI) 还原为 Cr(III)，并且 Cr(III) 和  $\beta$ -CCWB 上氨基与羧基官能团之间的络合作用是去除的主要机理。

### 3.2.5 农林废弃物基改性吸附剂

甘蔗渣、麦秸秆、皮壳等农林废弃物中含有大量活性基团，且比表面积大、性质稳定、

来源广泛、价格低廉，已越来越多地被用作吸附剂以去除废水中的重金属离子，是一种极具前景的可持续开发和廉价生物吸附剂的可行来源<sup>[60,61]</sup>。近年来，许多国内外学者对农林废弃物吸附去除水体中重金属离子进行研究，研究内容主要包括农林生物质废物的改性方法及对重金属离子的吸附能力，其中不乏设计研发出适用于强酸性条件下重金属离子选择性分离吸附的耐酸材料。Liu 等<sup>[46]</sup>制备了一种端氨基超支化聚合物改性核桃壳 (FWNS)，其在 pH=2.0~6.0 的范围内对 Pb(II) 具有良好的吸附能力，吸附容量均大于 80 mg/g，这可归因于端氨基超支化聚合物具有的大量吸附位点，减弱了 pH 对吸附容量的影响。Yao 等<sup>[47]</sup>利用 HNO<sub>3</sub> 氧化麦秸表面，以产生更多的羧基和羟基，然后接枝四乙烯五胺制备一种胺化麦秸材料 EPI-WS，在处理 pH=2.2 的实际电镀废水时，其对 Cr(VI) (612.8 mg/L) 的去除率高达 76%，而对 Zn(II) (399.1 mg/L) 和 Ni(II) (28.5 mg/L) 的去除率均低于 3%。EPI-WS 的主要吸附机理为静电作用，同时证明了在酸性条件下表面呈正电性的材料，有利于实现阴离子态重金属的选择性分离。Zhang 等<sup>[48]</sup>为实现

废弃生物质豆渣的再利用, 通过一步反应制备了一种低成本豆渣-聚(丙烯酸) (SESD-PAA) 水凝胶, 在  $\text{pH} = 2.0$  时, 该水凝胶仅对  $\text{Zn(II)}$  (约  $30 \text{ mg/g}$ )、 $\text{Fe(III)}$  (约  $28 \text{ mg/g}$ ) 有吸附作用, 而对  $\text{Cu(II)}$  和  $\text{Cr(III)}$  几乎不吸附。

农林废弃物中还含有大量腐殖质、CMC、木质素、单宁等成分, 这些成分含有丰富的活性官能团, 能够有效吸附水中重金属离子<sup>[62]</sup>。腐殖质中含有大量含氧基团以及各种类型的含 N、S、P 基团, 且在酸性环境中能稳定存在, 因而具有耐酸优势<sup>[63]</sup>。Ma 等<sup>[49]</sup> 将从咖啡渣中提取的腐殖质与聚丙烯酸共混, 基于前者的超分子骨架及富含氧基团成功制得具有大孔网络结构的凝胶类吸附剂 HLSs/PAA gel, 在  $\text{pH}=3.0$  时, 其对  $\text{U(VI)}$  的最大理论吸附容量为  $661.01 \text{ mg/g}$ , 可将实际酸性地下水中  $\text{U(VI)}$  浓度从  $0.2537 \text{ mg/L}$  降至  $0.0003 \text{ mg/L}$ , 去除率达  $99.88\%$ , 而对其他离子 [ $\text{Ca(II)}$ 、 $\text{Mg(II)}$ 、 $\text{Zn(II)}$ 、 $\text{Mn(II)}$ ] 的去除率则不到  $30\%$ , 这得益于静电和络合共同作用。

## 4 强酸体系中重金属分离去除主导机理

科学阐释强酸性复杂体系中重金属分离去除的主导机理, 不仅有助于耐酸型吸附剂的构型设计以及最佳分离去除条件的选择, 而且可以提高耐酸型吸附剂对强酸性废水中重金属的分离能力。主导机理取决于目标重金属离子形态、吸附剂表面官能团的种类与数目以及溶液环境等因素, 主要包括以下 2 个方面的作用。

### 4.1 静电作用

重金属离子吸附过程中的静电作用主要取决于溶液  $\text{pH}$  值, 而溶液  $\text{pH}$  值不仅影响重金属离子在水中的存在形态, 还会对吸附剂材料表面电荷状态造成影响<sup>[64]</sup>。当溶液  $\text{pH}$  较低时, 大多数官能团会发生质子化作用, 使得吸附剂表面活性位点带大量正电荷, 与阳离子态重金属离子之间产生静电排斥作用, 而对  $\text{Cr(VI)}$  等阴离子态重金属离子产生静电吸引作用, 有利于后者的吸附; 随着  $\text{pH}$  值升高, 作用反之, 因此在强酸体系中静电作用主要针对吸附阴离子。除此之外, 通过改性接枝  $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$  等含氧官能团也会由于解离带负电, 从而有利于通过静电作用吸附阳离子<sup>[65]</sup>。离子

交换是吸附剂自身携带的离子与重金属离子发生交换, 从而达到吸附重金属离子的目的, 其本质也是一种静电作用<sup>[66]</sup>。

### 4.2 络合作用

络合作用在多元重金属离子选择性吸附分离的过程中发挥着重要作用, 在此方面, Pearson<sup>[67]</sup> 提出的 HSAB 理论具有一定的指导意义。根据酸碱对外层电子吸引力的强弱、极化和变形性的大小, 可以将路易斯酸碱分为硬、软和中间酸碱 3 大类, 并根据大量实验结果提出“硬亲硬、软亲软”原则。因此, 针对性地引入含 N、S、P、O 等原子的特定官能团, 其可以作为路易斯碱, 倾向于螯合作为路易斯的过渡金属离子, 以提高对目标金属离子的选择性, 实现特异吸附。在强酸体系中, 鉴于配位作用尤其是多齿配位基形成的螯合作用在重金属吸附方面具有巨大优势, 寻找与特定重金属离子具有强亲和力、 $\text{pK}_a$  值低的功能基结构是提高吸附剂耐酸性和选择性的关键所在。表 4 归纳了耐酸性优异的多齿螯合配位构型。

此外, Evert Nieboer 理论<sup>[68]</sup> 利用共价键指数和离子键指数将金属离子分为 A 类 (亲 O)、B 类 (亲 N/P) 和临界 (中间) 离子 3 类, 常见的二价重金属离子大多属于临界离子, 其共价键指数的顺序为  $\text{Hg(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)}$ , 且共价键指数越高越易与吸附配体形成共价键, 因而在酸性条件下更具有吸附分离潜力。

## 5 总结与展望

适用于强酸性溶液中重金属分离去除的改性高分子吸附剂因其结构、性能方面的优势, 在强酸性重金属废水处理、重金属废液提纯除杂等领域具有广阔的应用前景。然而, 目前涉及该类吸附剂的研究较少, 且相关工作未系统、深入地阐释强酸条件下重金属分离去除的微观机理, 因此仍缺乏强化调控原理。此外, 过往研究制备的耐酸型吸附剂大多还停留于实验室阶段, 商业化和实际工程应用较少。综上所述, 未来耐酸型改性吸附剂的设计制备与优化应用还需聚焦于以下 3 个方面。

(1) 充分利用基体的特性, 根据不同的应用需求进行选择, 并根据 HSAB 理论寻找与重金属

表4 耐酸性优异的多齿螯合构型及其结构.

Table 4 Multidentate chelate configuration and structure with excellent acid resistance.

构型	多齿螯合构型	参考文献
二甲基吡啶胺结构		[45]
氨基膦酸结构		[21]
黄原酸结构		[34]
氨基噻吩结构		[37]

离子具有较强亲和力的功能基结构, 形成耐酸性优异的多齿螯合构型, 定向设计多功能基团复合耐酸型吸附剂, 以提高吸附剂在强酸性溶液中的吸附容量和选择性。

- (2) 充分发挥有机高分子材料低成本优势, 简化吸附剂合成步骤, 延长吸附剂使用寿命, 加强其在实际强酸性工业废水处理方面的应

用, 关注分质回收集控技术, 形成集成化、资源化处置工艺。

- (3) 结合理论研究和先进分析技术, 探索强酸复杂介质体系中重金属污染生成、迁移、转化等自发过程及吸附过程中的微观分子机理, 拓展吸附机理和开发新型耐酸型吸附材料。

### 参考文献

- 陶雯. 浅议重金属废水处理技术和资源化 [J]. 资源节约与环保, 2022(2): 98-101.
- 刘海娜, 王黎, 曹健. 钢铁酸洗废水资源化工艺研究 [J]. 环境保护与循环经济, 2014, 34(5): 23-25,31.
- 朱玲, 吴攀, 袁旭, 李学先. 酸性矿山排水对岩溶地下水的影响——基于特征污染物 Fe、Mn、As 等的对比 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2013, 30(4): 128-131.
- Fan Y Y, Lan H C, Qi Z L, Liu R P, Hu C Z. Removal of nickel and copper ions in strongly acidic conditions by *in-situ* formed amyloid fibrils [J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134241.
- Sall M L, Diaw A K D, Gningue-Sall D, Aaron S E, Aaron J J. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 29927-29942.

- 6 Tanong K, Tran L H, Mercier G, Blais J F. Recovery of Zn(II), Mn(II), Cd(II) and Ni(II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 148(1): 233-244.
- 7 Bilal M, Shah J A, Ashfaq T, Gardazi S M H, Tahir A A, Pervez A, Haroon H, Mahmood Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2013**, 263: 322-333.
- 8 Carolin C F, Kumar P S, Saravanan A, Joshiba G J, Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, 5(3): 2782-2799.
- 9 Ahmed J K, Ahmaruzzaman M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2016**, 10: 39-47.
- 10 López J, Reig M, Vecino X, Gibert O, Cortina J L. Comparison of acid-resistant ceramic and polymeric nanofiltration membranes for acid mine waters treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 382: 122786.
- 11 刘自成, 李杰, 符丽纯, 刘福强. 适于强酸性溶液中重金属选择性分离的吸附剂研究进展 [J]. *离子交换与吸附*, **2020**, 36(3): 275-286.
- 12 Radi S, Tighadouini S, Massaoudi M E, Bacquet M, Degoutin S, Revel B, Mabkhot Y N. Thermodynamics and kinetics of heavy metals adsorption on silica particles chemically modified by conjugated  $\beta$ -ketoenol furan [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2015**, 6(10): 2915-2925.
- 13 Shahata M M. Adsorption of some heavy metal ions by used different immobilized substances on silica gel [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**, 9(6): 755-763.
- 14 Jamasbi N, Ziarani G M, Mohajer F, Darroudi M, Badii A, Varma R S, Karimi F. Silica-coated modified magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@(\text{BuSO}_3\text{H})_3$ ) as an efficient adsorbent for  $\text{Pd}^{2+}$  removal [J]. *Chemosphere*, **2022**, 307: 135622.
- 15 施周, 邓林. 水中重金属离子吸附材料的研究现状与发展趋势 [J]. *建筑科学与工程学报*, **2017**, 34(5): 21-30.
- 16 韩飞. 新型吸附树脂的设计、制备及其对酚类化合物的吸附性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, **2017**.
- 17 杨旭, 历新宇, 周娟苹, 姜男哲. 含重金属离子废水处理技术研究进展 [J]. *材料导报*, **2023**, 37(9): 60-69.
- 18 刘立华, 杨正池, 赵露. 重金属吸附材料的研究进展 [J]. *中国材料进展*, **2018**, 37(2): 100-108, 125.
- 19 Li B Y, Zhang Y M, Ma D X, Shi Z, Ma S Q. Mercury nano-trap for effective and efficient removal of mercury(II) from aqueous solution [J]. *Nature Communications*, **2014**, 5: 5537.
- 20 徐超, 韩飞, 于世涛. 系列多胺类螯合树脂的合成及其对重金属离子选择性吸附研究 [J]. *离子交换与吸附*, **2017**, 33(3): 245-259.
- 21 Lv Y Z, Li T S, Jiang Y N, Wang L T, Liu Z C, Liu F Q, Li A M. Highly selective separation of Pb(II) with a novel aminophosphonic acid chelating resin from strong-acidic hexa-solute media [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 300(1): 121818.
- 22 Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, 97(1/2/3): 219-243.
- 23 Zong L D, Liu F Q, Chen D, Zhang X P, Ling C, Li A M. A novel pyridine based polymer for highly efficient separation of nickel from high-acidity and high-concentration cobalt solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 334(15): 995-1005.
- 24 Lv Y Z, Zong L D, Liu Z C, Du J W, Wang F H, Zhang Y H, Ling C, Liu F Q. Sequential separation of Cu(II)/Ni(II)/Fe(II) from strong-acidic pickling wastewater with a two-stage process based on a bi-pyridine chelating resin [J]. *Chinese Chemical Letters*, **2021**, 32(9): 2792-2796.
- 25 Liu Z C, Wang L T, Lv Y Z, Xu X M, Zhu C Q, Liu F Q, Li A M. Impactful modulation of micro-structures of acid-resistant picolylamine-based chelate resins for efficient separation of heavy metal cations from strongly acidic media [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 420: 129684.
- 26 凌晨, 刘福强, 宗黎丹, 刘自成, 李爱民. 新型吡啶基螯合树脂选择性分离强酸高铁溶液中镍钴的特性与机制 [J]. *离子交换与吸附*, **2018**, 34(5): 390-400.
- 27 Wang Z K, Li T T, Peng H K, Ren H T, Lou C W, Lin J H. Low-cost hydrogel adsorbent enhanced by trihydroxy melamine and  $\beta$ -cyclodextrin for the removal of Pb(II) and Ni(II) in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*,

- 2021, 411: 125029.
- 28 Zhang P, Zou K, Yuan L, Liu J, Liu B Z, Qing T P, Feng B. A biomass resource strategy for alginate-polyvinyl alcohol double network hydrogels and their adsorption to heavy metals [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 301: 122050.
  - 29 Yang H R, Li S S, Yang C, An Q D, Zhai S R, Xiao Z Y. Bi-layered hollow amphoteric composites: rational construction and ultra-efficient sorption performance for anionic Cr(VI) and cationic Cu(II) ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**, 607: 556-567.
  - 30 Li S S, Song Y L, Yang H R, An Q D, Xiao Z Y, Zhai S R. Carboxymethyl cellulose-based cryogels for efficient heavy metal capture: aluminum-mediated assembly process and sorption mechanism [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**, 164: 3275-3286.
  - 31 Essawy H A, Mohamed M F, Ammar N S, Ibrahim H S. Potassium fulvate-functionalized graft copolymer of polyacrylic acid from cellulose as a promising selective chelating sorbent [J]. *RSC Advances*, **2017**, 7: 20178-20185.
  - 32 Hanif Z, Lee S, Qasim G H, Ardiningsih I, Kim J A, Seon J, Han S, Hong S, Yoon M H. Polypyrrole multilayer-laminated cellulose for large-scale repeatable mercury ion removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4: 12425-12433.
  - 33 Takagai Y, Shibata A, Kiyokawa S, Takase T. Synthesis and evaluation of different thio-modified cellulose resins for the removal of mercury(II) ion from highly acidic aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 353(2): 593-597.
  - 34 Zheng W T, Kuchukulla R R, Xu X N, Zhang D D, Zhou L H, Zeng Q L. Study on synthesis of comb-shaped chitosan-graft-polyethylenimine dithiocarbamate material and its adsorption to heavy metal ions [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, **2021**, 30: 653-665.
  - 35 Wang L L, Ling C, Li B S, Zhang D S, Li C, Zhang X P, Shi Z F. Highly efficient removal of Cu(II) by novel dendritic polyamine-pyridine-grafted chitosan beads from complicated salty and acidic wastewaters [J]. *RSC Advances*, **2020**, 10(34): 19943-19951.
  - 36 Tang L, Gou S H, He Y, Liu L, Fang S W, Duan W M, Liu T. An efficient chitosan-based adsorption material containing phosphoric acid and amidoxime groups for the enrichment of Cu(II) and Ni(II) from water [J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2021**, 331: 115815.
  - 37 Maity S, Naskar N, Jana B, Lahiri S, Ganguly J. Fabrication of thiophene-chitosan hydrogel-trap for efficient immobilization of mercury(II) from aqueous environs [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 251: 116999.
  - 38 Zhang L, Liu H, Zhu J Q, Liu X L, Li L K, Huang Y J, Fu B Q, Fan G Z, Wang Y. Effective removal of Fe(III) from strongly acidic wastewater by pyridine-modified chitosan: synthesis, efficiency, and mechanism [J]. *Molecules*, **2023**, 28(8): 3445.
  - 39 Sun J H, Zhao X X, Sun G X, Zhao H, Yan L G, Jiang X C, Cui Y. Phosphate-crosslinked  $\beta$ -cyclodextrin polymer for highly efficient removal of Pb(II) from acidic wastewater [J]. *New Journal of Chemistry*, **2022**, 46(8): 3631-3639.
  - 40 Zhao F P, Repo E, Yin D L, Meng Y, Jafari S, Sillanpää M. EDTA-cross-linked  $\beta$ -cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes [J]. *Environmental Science & Technology*, **2015**, 49(17): 10570-10580.
  - 41 Huang X X, Liu Y G, Liu S B, Tan X F, Ding Y, Zeng G M, Zhou Y Y, Zhang M M, Wang S F, Zheng B H. Effective removal of Cr(VI) using  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan modified biochars with adsorption/reduction bifunctional roles [J]. *RSC Advances*, **2016**, 6(1): 94-104.
  - 42 Shao Z J, Huang X L, Yang F, Zhao W F, Zhou X Z, Zhao C S. Engineering sodium alginate-based cross-linked beads with high removal ability of toxic metal ions and cationic dyes [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2018**, 187: 85-93.
  - 43 Shi T Z, Xie Z F, Zhu Z, Shi W, Liu Y C, Liu M Y. Highly efficient and selective adsorption of heavy metal ions by hydrazide-modified sodium alginate [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2022**, 276: 118797.
  - 44 Gao X P, Li M Y, Zhao Y M, Zhang Y. Mechanistic study of selective adsorption of  $Hg^{2+}$  ion by porous alginate beads [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 378: 122096.

- 45 Liu Z C, Wang L T, Jiang Y N, Lv Y Z, Zhu C Q, Liu F Q, Li A M. Dialysis technology supporting the preparation of acid-resistant picolyamine-based hydrogel sphere for selectively recycling copper, nickel and cobalt from strongly acidic wastewaters [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 450: 138329.
- 46 Liu G T, Zhang L, Luo R S. Preparation of efficient heavy metal adsorbent based on walnut shell and adsorption for Pb(II) ions from aqueous solution[J]. *Cellulose*, **2022**, 29: 9819-9830.
- 47 Yao X L, Deng S B, Wu R, Hong S Q, Wang B, Huang J, Wang Y J, Yu G. Highly efficient removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater using aminated wheat straw [J]. *RSC Advances*, **2016**, 6: 8797-8805.
- 48 Zhang M Y, Song L H, Jiang H F, Li S, Shao Y F, Yang J Q, Li J F. Biomass based hydrogel as an adsorbent for the fast removal of heavy metal ions from aqueous solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5: 3434-3446.
- 49 Ma J H, Zhang M, Zhang H, Wang Y D, Li F, Hu N, Dai Z R, Ding Y, Ding D X. Efficient removal of U(VI) in acidic environment with spent coffee grounds derived hydrogel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 426: 127786.
- 50 ALSamman M T, Sánchez J. Recent advances on hydrogels based on chitosan and alginate for the adsorption of dyes and metal ions from water [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, **2021**, 14: 103455.
- 51 严俊. 甲壳素的化学和应用 [J]. *化学通报*, **1984** (11):26-31.
- 52 冯思涵, 祖钰, 赵臣康, 巩明月, 辛颖, 姜伟, 王东军. 改性壳聚糖吸附材料吸附水中重金属离子的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, **2022**, 38(8):185-190.
- 53 崔静磊, 桂晓光, 王茜, 周祥, 郭彦霞. 纤维素改性材料对重金属吸附性能的研究进展 [J]. *功能材料*, **2021**, 52(3): 3050-3059.
- 54 Fakhre N A, Ibrahim B M. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 343: 324-331.
- 55 Zhang W Q, Duo H Q, Li S J, An Y H, Chen Z J, Liu Z C, Ren Y K, Wang S G, Zhang X T, Wang X M. An overview of the recent advances in functionalization biomass adsorbents for toxic metals removal [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, **2020**, 38: 100308.
- 56 Thakur S, Sharma B, Verma A, Chaudhary J, Tamulevicius S, Thakur V K. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications [J]. *Journal of Cleaner Production*, **2018**, 198: 143-159.
- 57 Qin Y B, Liu Z H, Tao C Y, Shu J C, Xiong X. Multifunctional  $\beta$ -cyclodextrin polymer for simultaneous and effective removal of organic micropollutants, heavy metals, and detrimental microorganisms from water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2022**, 61(34): 12307-12317.
- 58 王天璇.  $\beta$ -环糊精复合材料制备及吸附性能研究 [D]. 上海: 东华大学, **2022**.
- 59 Liu J, Zhou J, Wu Z H, Tian X, An X Y, Zhang Y, Zhang G S, Deng F X, Meng X L, Qu J H. Concurrent elimination and stepwise recovery of Pb(II) and bisphenol A from water using  $\beta$ -cyclodextrin modified magnetic cellulose: adsorption performance and mechanism investigation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 432: 128758.
- 60 文永林, 刘攀, 汤琪. 农林废弃物吸附脱除废水中重金属研究进展 [J]. *化工进展*, **2016**, 35 (4): 1208-1215.
- 61 苏文鹏. 农林废弃物吸附水体中有毒重金属的研究进展 [J]. *山东化工*, **2022**, 51(14): 111-113.
- 62 黄瑶瑶. 农业废弃物作为生物质吸附剂对废水处理的研究进展 [J]. *应用化工*, **2017**, 46(2): 368-372.
- 63 Qin X P, Liu F, Wang G C, Huang G X. Adsorption of humic acid from aqueous solution by hematite: effects of pH and ionic strength [J]. *Environmental Earth Sciences*, **2015**, 73: 4011-4017.
- 64 Gong X J, Li Y S, Dong Y Q, Li W G. Arsenic adsorption by innovative iron/calcium *in-situ*-impregnated mesoporous activated carbons from low-temperature water and effects of the presence of humic acids [J]. *Chemosphere*, **2020**, 250: 126275.
- 65 高春丽, 周涵君, 李先振, 余雕. 吸附剂在重金属污染废水修复中的研究进展 [J]. *工业水处理*, **2023**, 43(9): 1-19.
- 66 吕盈知, 刘自成, 李杰, 范佩, 刘福强. 氮杂环类聚合物选择性吸附分离水中重金属离子的研究进展 [J]. *离子交换与吸附*, **2020**, 36(6): 565-576.
- 67 Pearson R G. Hard and soft acids and bases [J]. *Survey of Progress in Chemistry*, **1969**, 5: 1-52.

- 68 Nieboer E, Richardson D H S. The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions [J]. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1980, 1(1): 3-26.

## Review

## Research Progress of on the Separation and Removal of Heavy Metals from Strong Acidic Solutions by Modified Organic Polymer Adsorbents

JIANG Yan-ni, ZHANG Wei-guo, WANG Li-ting, LIU Fu-qiang\*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract** Adsorption method is the key to solve the problem of resource treatment of heavy metals in strong acidic wastewater, the core of which is the development and application of new adsorbents. Acid-resistant modified organic polymer adsorbents containing special functional groups have high adsorption capacity and selectivity, which is suitable for the treatment of strong acidic heavy metal wastewater, purification of heavy metal waste liquid and other fields. This paper focused on two types of organic polymer adsorbents, modified artificial synthetic polymer adsorbent and modified natural polymer adsorbent, and systematically compared and analyzed their characteristics and mechanisms for separating and removing heavy metals in strong acidic solutions. Comparative analysis found that natural polymer adsorbents are low-cost, environmentally friendly and have abundant coordination groups. They can be easily grafted with functional groups with strong affinity for heavy metal cations and low  $pK_a$  values, so they can give full play to complexation and electrostatic effects to enhance their acid-resistance and selectivity, which is an important development direction of acid-resistant high-performance modified organic polymer adsorbents.

**Keywords** Strong acidic, Separation and removal, Organic polymer, Adsorbents, Heavy metal

---

\* Corresponding author: LIU Fu-qiang, E-mail: lfq@nju.edu.cn.