

农林废弃物吸附重金属废水的 强化措施研究进展

徐升,弓晓峰*,刘春英

(南昌大学资源环境与化工学院,江西 南昌 330031)

摘要:介绍了农林废弃物吸附重金属废水的研究进展,重点阐述了强化农林废弃物吸附重金属废水的相关措施及其机理,并就其工业化应用前景提出了展望。

关键词:生物质材料;农林废弃物;重金属;改性

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0034-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.008

Research progress of strengthening measures for treatment of heavy metal ion containing wastewater by agricultural and forestry waste materials

XU Sheng, GONG Xiao-feng*, LIU Chun-ying

(School of Resources, Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The research progress of treating heavy metal ion containing wastewater by using agriculture and forestry waste materials is reviewed. The strengthening measures and their related mechanism for improving the adsorption of heavy metal ions by agriculture and forestry waste materials are highlighted. The prospects of their industrial applications for disposing heavy metal ion containing wastewater are also put forward.

Key words: biomass; agricultural and forestry wastes; heavy metal; modification

利用农林废弃生物质去除废水中的重金属是一种经济有效、环境友好的水处理技术,近20年来备受关注^[1]。然而,大多数天然农林废弃物对重金属的吸附能力并不高,为此,国内外学者对强化农林废弃物的吸附性能方面做了大量研究工作,并取得了一些研究成果。针对近年来学者们在强化农林废弃物对重金属吸附能力和效率的措施方面所做的研究工作加以综述,并提出作者的观点,旨在为农林废弃物治理重金属废水的工业化应用提供参考。

1 农林废弃物治理重金属废水的现状

农林废弃物对重金属的吸附能力因材料和重金属种类不同而异,不同改性方法对同种农林废弃物吸附重金属的能力亦不同。改性花生壳较改性柚子皮对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附量相差几近1倍,分别为104.75、43.11 mg/g和209.80、85.84 mg/g^[2]。Nada等^[3]采用氯乙酸氧化、琥珀酸酐酯化和高碘酸钠、亚氯酸钠醚化等多种方法对甘蔗渣进行改性,并比较不同改性方法对甘蔗渣吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 的影响,结果表明,羧甲基蔗渣比琥珀酰化和氧化的蔗渣对金属离子具有较强的吸附能力,同时经氧化和琥珀酰化的甘蔗渣对于 Cr^{3+} 有较高的选择性,显著高于其他重金属,进一步验证改性方法对农

林废弃物吸附重金属能力具有较大的影响。该结果也从另一方面反映出,生物质改性对生物质材料吸附能力有促进或抑制作用,因此,在对生物质材料改性时需谨慎选择合适的改性方法。

2 生物质吸附重金属废水的强化措施

天然农林废弃物表面由于所含活性官能团较少,对重金属的吸附容量不高,在重金属废水中的表现常不能让人们满意。因此,为了提高其吸附量,人们常常通过多种手段和措施提高其吸附重金属的能力和效率。

2.1 改性

对农林废弃物改性是提高其对重金属吸附性能的重要手段。通过化学方法,可以将羧基、磷酸根、硫酸根、氨基等吸附能力强的活性基团引入到农林废弃物中,从而大大提高其吸附能力。改性后,农林废弃物吸附重金属同时存在物理吸附和化学吸附,较改性前具有更大的吸附潜能。农林废弃物化学改性方法很多,通常有酸改性、碱改性、盐改性、有机物改性、酶改性、结构改性、复合改性等^[4-6]。

2.1.1 酸碱盐改性

改性使农林废弃物的原始结构发生改变,改善表面孔隙结构、吸附位点和吸附性能,利用酸碱盐改

收稿日期:2015-08-04;修回日期:2015-12-29

作者简介:徐升(1984-),博士生,讲师;弓晓峰(1962-),女,博士,教授,研究方向为重金属污染防治,通讯联系人,18607910758,xfgong@ncu.edu.cn。

性是常用的改性手段,其机理多样,尚未完全清楚。主要原因是植物组织的成分复杂,在酸、碱、盐作用下,植物组织物理形态和成分发生一定的变化,从而导致其对重金属离子的吸附性能发生改变。有的植物组织孔隙内含有大量酸溶性钙盐及镁盐等^[7],在一定酸条件下溶于酸中,疏通了孔隙,增大了植物组织孔隙的比表面,从而促进对重金属离子的吸附;对于一些含特殊物质的植物组织,如含硅物质较多,在碱改性时,易与碱反应生成硅酸钠,生成的硅酸钠具有一定的黏性,也可增加植物对重金属离子的吸附,在水稻秸秆及谷壳中表现尤为突出。章明奎等^[8]发现,使用 NaOH 改性能大幅度提高水稻谷壳对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量,主要是因为 NaOH 与谷壳中的 SiO_2 发生反应生成 Na_2SiO_3 ,对重金属具有一定黏性,同时该反应因溶解了 SiO_2 ,增加了谷壳组织的孔隙度,提高了孔隙表面积,进一步提高了其吸附性能,与刘连炯等^[9]对笋壳进行皂化(碱)改性并用于吸附重金属废水的研究结果相同。

2.1.2 结构改性

细胞壁的主要成分之一的纤维素占植物总碳含量的 50% 以上,对重金属的吸附性能差,主要原因为纤维素分子中构成 β -1,4-糖苷键两边的葡萄糖环相互倒置,糖环中的氢原子和羟基分布在糖环平面的两侧,易在分子内形成氢键,使得纤维素分子处于聚集态的稳定结构,并具有较高的结晶度。纤维素每个葡萄糖基环上均有 3 个自由羟基,均可通过与纤维素羟基有关的氧化、酯化、醚化、接枝共聚等反应来完成对纤维素结构的改性,引入大量其他结构的基团,从而改进纤维素性质。Gurgel 等^[10]采用纤维素为原料,分别用二异丙基碳二亚胺和乙酸酐对琥珀酰化丝光化纤维素进行活化,再与三乙烯四胺进行反应,引入了大量羧基,打破了纤维素分子中稳定的聚集状态,使纤维素分子中的自由活性基团充分暴露出来,大大提高改性纤维素螯合剂对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大吸附容量。

壳聚糖分子内含羟基、氨基等活性官能团,与重金属离子具有较强的配位能力,对重金属有很强的吸附效能。但其受 pH、反应时间及起始重金属浓度的影响较大,也存在使用时容易流失、机械强度低、不能再生等缺点,从而限制了其广泛应用。为此,人们开始有针对性地对壳聚糖吸附剂进行结构改良,希望克服壳聚糖的缺点。如在壳聚糖上引入 *N*-2-羧苄基后,大大增强了壳聚糖的机械性能和配位能力,将其应用于吸附重金属废水,其吸附性能较改

前有较大的提高^[11]。

2.1.3 生物酶改性

天然农林废弃物对重金属的吸附性能较弱,因为木质素和壳聚糖中官能团被掩盖和封闭,处于惰性状态,无化学活性,经过特定的手段处理可降低木质纤维素的聚合度,暴露更多活化基团,化学方法往往不能达到理想的效果。利用特异性酶制剂,不仅效率高,且酶改性法降解条件温和,对环境污染较少,酪氨酸酶、漆酶等常被用于农林废弃物的改性^[12]。生物酶通过对木质素和壳聚糖的分子内部化学键的断裂和结合,降低天然大分子的分子质量,形成小分子物质,同时释放和激活大量活性基团,如酚羟基、羧基等,此外,在酶的诱导下,部分小分子活性基团通过接枝连接在壳聚糖和纤维素,增加接触面积。通过红外、XRD、SEM 等方法表征分析发现,酶改性后的花生壳,表面比改性前变得更加粗糙,出现了更多的自由羟基和羧基;采用凝胶渗透色谱、电位滴定、红外光谱和核磁共振等测试方法观察到木质素磺酸钠在漆酶作用下,部分链接键出现断裂,分子质量降低,暴露了大量酚羟基和羧基,活性基团大大增多,均促进了对重金属离子的吸附^[13]。

2.1.4 复合改性

复合改性是近年来发展起来的一种改性方法,通过将生物质与无机物、有机物复合形成新型复合材料,复合改性后,可有效增大生物物质的比表面积,从而提高其对重金属的吸附能力。通过将无机物与生物质材料中的壳聚糖复合,可使复合材料兼具高分子化合物和无机物的优点,如比表面积大,机械性好,多孔性强。壳聚糖常与硅酸盐、有机物及磁性 Fe_3O_4 等复合,形成用于水污染处理的壳聚糖衍生物。Boddu 等^[14]利用浸入涂层法将氧化铝陶瓷包覆在壳聚糖中制得生物絮凝剂,夏龙等^[15]采用珍珠岩与壳聚糖复合制成壳聚糖/珍珠岩复合物,对重金属 Cd^{2+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 As^{5+} 均显示出较好的吸附性能。磁性材料 Fe_3O_4 是复合改性中常用的一种物质,在对壳聚糖的改性中, Fe_3O_4 被包裹于生物质材料中,形成复合改性制成 Fe_3O_4 /壳聚糖复合物,不但提高了复合物的表面积而且可使整个复合材料具有磁性,均有助于复合物对重金属的吸附^[16]。

2.2 炭化

以农林废弃物为原料,厌氧制得生物炭,对多种重金属都有较好的吸附性。研究表明,温度越高,生物炭芳香结构化程度更高,疏水性更强,比表面积更

大,孔结构发育更加完全,对重金属的吸附性能越好^[17]。将农林废弃物炭化制成生物炭不仅能提高生物质材料吸附重金属能力,且吸附后不易解吸,该特性在诸多研究中均得到了证实^[18-19]。

生物炭在吸附重金属性能方面优势明显,不足点在于制备过程粗犷、原料来源差异大、表面基团种类单调、难分散等,使生物炭难获得更高的重金属吸附活性。生物质材料炭化后,其表面携带大量阴离子和负电荷有助于吸附重金属离子,但对于金属酸根离子 CrO_4^- 等阴离子之间存在静电排斥力阻碍了其吸收,通过各种手段调整生物炭的表面负电荷是提高其吸附能力的主要手段, Fe^{3+} 是常用的改性物质, Fe^{3+} 通过与生物炭表面官能团形成配合物及氢氧化铁表面沉淀的物理覆盖作用降低生物炭表面负电荷,增加表面正电荷,从而促进生物炭对 CrO_4^- 的吸附^[20]。

2.3 优化物理性能

研究表明,在一定限度内,农林废弃物粒径越小,对重金属的吸附量越大,吸附效率越高,吸附性能越好^[21]。然而,农林废弃物粒径小到一定程度后,因其重力小于浮力,不易与水混溶。加入一定量的润湿剂、分散剂和稳定剂有助于增加农林废弃物粉末与水的混溶性与入水后的悬浮性,在工业化应用中至关重要,可使农林废弃物粉末入水后迅速被水润湿,并能稳定悬浮在重金属废液中,从而避免了吸附质与水接触不充分而影响其吸附性能的发挥。在加工农林废弃物粉末时,采用天然易得、价格低廉的表面活性剂作为润湿分散剂,如茶皂粉、皂角粉、菜籽饼、大豆卵磷脂和烷基多糖苷等,易被环境微生物分解,可避免对环境造成二次污染。优化吸附质的物理性能,使之易于操作、成本低廉、环境友好,在工业化应用中具有良好的应用前景。

3 吸附机理

农林废弃物吸附重金属的机理尚未有明确论断,多数学者认为吸附过程与生物质表面具有丰富的活性基团有关,如羟基、氨基、羧基等,可能是其与重金属离子进行电荷相吸作用或离子交换作用而发生吸附行为。农林废弃物组织细胞壁含有大量的多糖,在一定条件下可解离产生带有一定负电荷的基团,如羟基、羧基、氨基、酰胺基、磷酸根等,易与溶液中带正电的重金属离子结合;另外,外界 pH 与细胞壁上的官能团及溶液中的重金属离子形态有关,影响农林废弃物吸附重金属^[22]。

另一种观点认为,农林废弃物与重金属离子的吸附作用是通过表面吸附、络合、氧化还原、微沉淀及物理吸附等过程实现,该过程主要由细胞壁和生物大分子如多糖等与重金属离子或水体中固体小颗粒表面进行的一种配位作用,达到去除重金属的目的。农林废弃物复合改性后,大大增加了复合物的比表面积,提高了复合物的吸附能力,吸附行为主要发生在复合物的表面,且符合单分子层吸附过程^[23]。

还有人提出,农林废弃物细胞内的蛋白质和核酸也可能参与吸附重金属的过程^[24]。该观点认为,农林废弃物在吸附重金属废水时,或受机械损伤或因其他原因导致部分细胞受到破坏,细胞内蛋白质和核酸分子溶于水中,与重金属离子结合,形成配合物或盐;通过这种方式结合的重金属往往不能被直接沉淀去除,阻碍了农林废弃物对重金属的去除效果,幸运的是,该结合过程对总体的吸附去除作用影响不大。重金属离子与农林废弃物的吸附行为除与吸附剂和吸附质本身的性质有关外,还与吸附环境如样品的 pH、吸附时间及温度等有关,吸附过程是物理吸附和化学吸附的综合结果。

生物质材料在厌氧的情况下炭化后,经高温热解形成具有高度芳香化、以碳为骨架的多孔性材料,改变了生物质表面光滑平整的原有结构,形成了表面更疏松、更粗糙、更不规则的多孔目标材料。粗糙的表面结构、巨大的表面积、多而大的不规则孔隙使得生物炭暴露的吸附位点增多,增加了物理吸附和化学吸附功能,是增加其吸附性能的主要原因^[25]。另外,生物炭表面经高温厌氧处理后,多数带有负电荷^[26],也强化了对重金属离子的吸附效果,但对溶液中以阴离子形式存在的重金属如 CrO_4^- / Cr_2O_7^- 吸附效果较差^[27]。

有关生物炭吸附重金属的机理,学者们的探究从未间断过。李力等^[17]、程启明等^[28]分别以玉米秸秆生物炭和花生壳生物炭为吸附剂,探究 Cd^{2+} 在其表面的吸附过程,采用 SEM 电镜扫描、FTIR 图谱和通过吸附等温线、解吸曲线的定量分析,提出了生物炭吸附重金属可能同时存在离子交换和阳离子- π 作用 2 种模式。吸附过程主要为多分子层的表层络合吸附,花生壳生物炭参与的官能团以 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{CN}$ 和 $-\text{OH}$ 等为主。

4 存在的问题及展望

4.1 存在的问题

目前有关生物质材料吸附重金属性能的强化措

施研究大多集中在对其改性和炭化方面,致力于通过与制药工程学相结合,改善吸附剂物理性能而增加其吸附重金属能力的研究甚少。传统的改性方法在生物质材料吸附重金属方面发挥着重要作用,醛、酰氯、酸酐、环氧化物等活性高的试剂是常用的改性物质,在使用过程中不可避免地会对环境产生影响,容易造成二次污染,同时改性还存在着反应步骤多、得率低、专一性差等缺点。生物炭因其具有多孔结构及巨大的比表面积显示出了良好的吸附性能,但活性炭的制作过程条件苛刻,且通过高温厌氧环境热解的方式一般能耗较大,均制约了其工业化的应用。

从微观角度,当前依然还有许多待解之“题”,诸如农林废弃物吸附重金属的过程、机制,吸附位点的具体位置和稳定性,能否再次释放或产生次生污染;被吸附的重金属随时间变化能否被有效转化或固化变成不会释放的潜在污染“源”;被吸附后的农林废弃物该如何处理才能做到真正回收资源等。

4.2 展望

农林废弃物的物理性能与其吸附重金属性能密切相关。在实际应用中,人们也往往将农林废弃物磨成粉状,以提高农林废弃物的吸附效率。通过向农林废弃物粉末中加入适量环境友好型润湿剂和分散剂,调整和优化其物理性能,对提高农林废弃物吸附重金属性能具有一定的影响。另外,粉末状农林废弃物在工业化使用中可能会造成局部的大气粉尘污染,对此,将粉末状农林废弃物加工成一定粒度的水分散型颗粒状产品是未来发展的方向。当前,通过优化农林废弃物的物理性能而提高其吸附重金属效率的研究尚不多见,是个值得深入研究的方向,也是实现农林废弃物处理重金属废水工业化应用的可靠途径。

参考文献

[1] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.

[2] 林芳芳,易筱筠,党志,等. 改性花生壳对水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(7): 1404-1408.

[3] Nada A M A, Hassan M L. Ion exchange properties of carboxylated Bagasse[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(2): 1399-1404.

[4] Huang K, Zhu H. Removal of Pb^{2+} from aqueous solution by adsorption on chemically modified muskmelon peel[J]. *Environment Science Pollution Research*, 2013, 20(7): 4424-4434.

[5] Witek Krowiak A. Analysis of temperature dependent biosorption of

Cu^{2+} ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192(2): 13-20.

[6] Ahmad T, Danish M, Rafatullah M. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1464-1484.

[7] 吴文娟,李建宏,刘畅,等. 微囊藻水华的资源化利用: 吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的实验研究[J]. *湖泊科学*, 2014, 26(3): 417-422.

[8] 章明奎,方利平. 利用非活体生物质去除废水中重金属的研究[J]. *生态环境*, 2006, 15(5): 897-900.

[9] 刘连炯,吴双桃,林霞,等. 笋壳在重金属污染废水处理中的资源化利用[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(2): 165-167.

[10] Gurgel L V A, Gil L F. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, and $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(1): 142-149.

[11] Kyzas G Z, Kostoglou M, Lazaridis N K, et al. *N*-(2-Carboxybenzyl) grafted chitosan as adsorptive agent for simultaneous removal of positively and negatively charged toxic metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 245(6): 29-38.

[12] Witayakran S, Ragauskas A J. Synthetic applications of laccase in green chemistry[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351(9): 1187-1209.

[13] 周海峰,杨东杰,伍晓蕾,等. 漆酶改性木质素磺酸钠的结构表征及吸附特征[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(1): 218-224.

[14] Boddu V M, Abburi K, Talbott J L, et al. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent[J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 633-642.

[15] 夏龙,张立武,杨仁凯,等. 改性壳聚糖复合材料在水处理中的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(6): 9-11.

[16] Swayampakula K, Boddu V M, Nadavala S K, et al. Competitive adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(23): 680-689.

[17] 李力,陆宇超,刘娅,等. 玉米秸秆生物炭对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11): 2277-2283.

[18] 贾明云,王芳,卞永荣,等. 秸秆生物质炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的影响因素研究[J]. *土壤*, 2014, 46(3): 489-497.

[19] Trevino-Cordero H, Juarez-Aguilar L G, Mendoza-Castillo D I, et al. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 42(3): 315-321.

[20] 潘经健,姜军,徐仁扣,等. $\text{Fe}(\text{III})$ 改性对生物质炭吸附水相中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附试验[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, 30(4): 500-504.

[21] 刘文霞,李佳昕,王俊丽,等. 改性泡桐树叶吸附剂对水中铅和镉的吸附特性[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(6): 1226-1232.

[22] 李克斌,王勤勤,党艳,等. 荞麦皮生物吸附去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特性和机理[J]. *化学学报*, 2012, 70(7): 929-937.

联合使用,在降低药物粒径的同时也增加了其物理稳定性。常用的联合技术有沉淀-均质法、冷冻干燥-均质法、研磨-均质法等^[13-14]。

1.3 含有纳米晶体的上市药物

一项医药技术理论转化为实际产品往往需要几十年的时间,而纳米混悬液在短短几年内就实现了产品上市。随着纳米晶体药物成为医药领域的研究热点,目前已有不同类型的产品利用这种纳米结晶技术生产并上市。

已上市的药物有惠氏公司的西罗莫司片剂,默克公司的阿瑞吡坦胶囊剂,雅培公司的非诺贝特,PAR公司的甲地孕酮以及杨森公司的善思达注射液^[15-16]。此外,多种含有纳米晶体的药物也已经开始临床研究。

2 纳米混悬液的微型化研究进展

2.1 普通小规模(小于10 mL)的制备探讨

难溶性药物不断出现,并且不乏价格昂贵者,所以在没有确定其最终制备工艺之前不便于进行大批量的制液研究,通过使用少量的活性药物化合物来对其进行纳米晶体化研究能够更有效地节约成本。另一方面,大量的有潜在药物活性的化合物难溶于水或不溶于水,并且在早期的实验中可用量往往较少^[17]。因此,对于这一类试验客观上只能采用较小量的化合物进行纳米制液研究。已发布的报告中显示,在过去的几年里,缩小制备规模的不同构想已越来越受关注,有些公司和实验室也开始对此进行了相关的研究。一般情况下,多数方法使用小型高压均质机或者小玻璃瓶配合磁力搅拌器来研磨生产小体积的纳米混悬液。

2.1.1 小型高压均质法

使用小型高压均质的方法来制备纳米混悬液时可采用例如 Avestin 高压均质机 Emulsi Flex-B3,其容量为 3.5 mL^[18]。2012 年山东大学药学院的刘悦

等采用沉淀-高压均质法制备联苯双酯纳米混悬液,他们将 200 mg 的联苯双酯溶于 5 mL 的二甲基亚砷中,结果平均粒径为 200 nm 左右,分布均匀^[19]。2011 年 Amit 等^[20]也是使用高压均质的方法制备美洛昔康纳米混悬液,将准确称取的美洛昔康溶于 10 mL 的 DMF 中,注射入含有 HPMC 和 SDS 的水中,在 300 W 下超声,所得的纳米混悬液的平均粒径在所要求的粒径范围。2014 年有学者通过沉淀-高压均质联合法制备新型抗肿瘤药 3-(4-溴苯基)-2(乙砷基)-6-甲基喹啉-1,4-二氧化物(Q39)纳米混悬液,取 40 mg 的 Q39 溶于 10 mL 丙酮中,取 5 mL 的 Q39 有机溶液逐滴加入到含有泊洛沙姆 188 的水溶液中,以 800 r/min 的转速搅拌,在 100 MPa 下均质 15 个循环,测得 Q39 纳米混悬液的粒径为(304±3) nm,且分布均匀^[21]。

但是需要注意的是,当化合物供给不足时,这些容量会使筛选研究更加困难,用这些装置来生产大量不同配方的产品是不可能的^[18]。同时,高压均质法依赖于悬浮液通过小间隙时产生的强压,从而使得这项技术的小型化主要依赖于加工设备的优化设计,缺乏直接性。以上所述实验研究为利用小型高压均质机生产纳米混悬液的实例,在此基础上可以继续缩减容量进行实验,有望实现高压均质法的极微型化制备。

2.1.2 微型湿球磨法

本文中所述的小型球磨指研磨混悬液的体积小于 10 mL 的情况。介质研磨制备纳米混悬液的方法易于小规模化,使得它在缩减规模研究中极具价值。例如,使用介质研磨法制备纳米混悬剂时可采用 Nanomill System(纳米铣削系统),其容量为 10 mL^[18]。2009 年 Bernard 等^[22]使用球磨法制备伊曲康唑纳米混悬液,实验中 1 g 的伊曲康唑加入到仅 5 mL 的水中,置于 10 mL 的小玻璃瓶中,以琥珀酸酯作为稳定剂,15 g 直径 0.5 mm 的氧化锆珠

ardous Materials,2011,185(1):140-147.

(上接第 37 页)

[23] Vimala R, Dilanjana D, Karthika P. Biosorption of heavy metals An overview[J]. Indian Journal of Biotechnology, 2008, 7(3): 159-169.

[24] Pyrzynska K, Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon encapsulated magnetic nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Phycochemical and Engineering Aspects, 2010, 362(1): 102-109.

[25] Tofighty M A, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets[J]. Journal of Haz-

[26] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Biore-source Technology, 2011, 102(3): 3488-3497.

[27] Wang W, Wang X J, Wang X, et al. Cr(VI) removal from aqueous solution with bamboo charcoal chemically modified by iron and cobalt with the assistance of microwave[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(9): 1726-1735.

[28] 程启明, 黄青, 刘英杰, 等. 花生壳与花生壳生物炭对镉离子吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10): 2022-2029. ■