

工业水处理

李文彦, 李保君, 涂永辉. 偕胺肟化纳米多孔微球的制备及其对六价铬的超强吸附性能[J]. 净水技术, 2025, 44(4): 126–133.

LI W Y, LI B J, TU Y H. Preparation of functionalized nanoporous amidoxime microspheres and the super performance for chromium adsorption [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 126–133.

偕胺肟化纳米多孔微球的制备及其对六价铬的超强吸附性能

李文彦^{1,2,3}, 李保君^{1,3}, 涂永辉^{4,5,*}

(1. 三棵树<上海>新材料研究有限公司, 上海 201100; 2. 复旦大学管理学院, 上海 200433; 3. 福建省建筑涂料企业重点实验室, 三棵树涂料股份有限公司, 福建莆田 351100; 4. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 5. 上海航天特种环境高分子功能材料工程技术研究中心, 上海 200245)

摘要 【目的】 制备偕胺肟化纳米多孔微球, 探索成孔机理, 并探究微球对六价铬超强吸附性能, 为含铬涂料工业废水处理提供数据支撑。【方法】 以聚丙烯腈、聚苯乙烯为原材料, 基于热致相分离技术制备含纳米孔的微球前驱体, 经偕胺肟反应得到偕胺肟化纳米多孔微球(AMS), 并研究其对六价铬[Cr(VI)]的吸附情况。【结果】 结果表明, 选用二甲基亚砜为稀释剂, 聚合物质量分数为2%, 可制备粒径均匀的AMS, 微球表面粗糙, 富含多重纳米孔洞, 孔隙率高达89.5%。成孔机理为: 快速的淬火冷却, 引起显著的Mullins-Sekerka不稳定性, 致使产生纳米尺度的二甲基亚砜(DMSO)晶体, 最终演化为纳米孔洞。【结论】 在pH值为4.0时, AMS对Cr(VI)具有高的吸附容量(463.9 mg/g), 远高于文献报道的其他铬吸附材料, 展现出对涂料行业铬污染物的高去除潜力。

关键词 吸附剂 微球 纳米孔 吸附 六价铬[Cr(VI)]

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)04-0126-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.04.015

Preparation of Functionalized Nanoporous Amidoxime Microspheres and the Super Performance for Chromium Adsorption

LI Wenyan^{1,2,3}, LI Baojun^{1,3}, TU Yonghui^{4,5,*}

(1. Skshu New Materials Research <Shanghai> Co., Ltd., Shanghai 201100, China;

2. School of Management, Fudan University, Shanghai 200433, China;

3. Fujian Key Laboratory of Architectural Coating, Skshu Paint Co., Ltd., Putian 351100, China;

4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

5. Shanghai Aerospace Special Environmental Polymer Functional Materials Engineering Technology Research Center, Shanghai 200245, China)

Abstract [Objective] This study reports the preparation of amidoxime-functionalized nanoporous microsphere and its pore formation mechanism, and investigates the strong adsorption performance for hexavalent chromium, providing data support for the treatment of chromium-contained coating industrial wastewater. [Methods] Nanoporous microsphere precursor was prepared using polyacrylonitrile and polystyrene as raw material based on thermally induced phase separation technology, and amidoxime functionalized nanoporous microsphere (AMS) was obtained through amidoxime reaction. The adsorption of hexavalent chromium [Cr(VI)] on AMS

[收稿日期] 2023-12-08

[基金项目] 国家自然科学基金(22306120); 上海市优秀学术/技术带头人计划资助(23XD1431800); 上海航天先进技术联合研究基金(USCAST2022-24); 福建省STS计划配套院省合作项目(2023T3053)

[作者简介] 李文彦(1985—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为多孔材料制备及应用等, E-mail: lwy0404@163.com。

[通信作者] 涂永辉, 男, 助理研究员, 研究方向为环境功能材料研发、工业水处理等, E-mail: yhtu8876@126.com。

was studied. [Results] The result showed that AMS with uniform diameter could be prepared using dimethyl sulfoxide as the diluent and controlling polymer mass fraction of 2%. The surface of the microsphere was rough, which was rich in multiple nanopores, and the porosity was as high as 89.5%. The mechanism of nanopore formation included: Rapid quenching and cooling caused significant Mullins-Seekerka instability, forming of nanoscale dimethyl sulfoxide (DMSO) crystals and ultimately evolving into nanopores.

[Conclusion] At pH value of 4.0, AMS had high adsorption capacity for Cr(Ⅵ) (463.9 mg/g), which was much higher than other chromium adsorbents reported in literature, demonstrating its high potential for removing chromium pollutants.

Keywords adsorbent microsphere nanopore adsorption hexavalent chromium[Cr(Ⅵ)]

随着我国涂料行业的迅速发展,2022年我国涂料行业产量约为3500万t,涂料行业总产值突破4000亿元,已经全面超过美国和日本,位居世界首位。然而,由此产生的涂料废水量快速上升,环境危机日益严重。铬常存在于涂料废水中,毒性强,可通过呼吸器官、皮肤组织和胃肠吸收进入人体,在人体内不断富集,最终诱发各种疾病,对人体健康造成损害^[1]。由于六价铬[Cr(Ⅵ)]被认为是危害最大的化学物质之一,因此我国生态环境部(EPB)、美国国家环境保护局以及世界卫生组织(WHO)等机构规定,饮用水中Cr(Ⅵ)离子质量浓度不能大于0.05 mg/L,同时总铬质量浓度不能超过2 mg/L^[2]。因此,迫切需要降低涂料废水的铬浓度,用以保护环境和人类健康。

含Cr(Ⅵ)废水的主要处理方法包括化学还原法、沉淀法、膜过滤法、离子交换法、吸附法等^[1]。目前,Cr(Ⅵ)的去除主要是依靠化学还原法,先将Cr(Ⅵ)转化成无毒的三价铬,再加碱将废水中的三价铬转化为氢氧化铬沉淀析出。然而,大量的亚硫酸盐、二氧化硫等还原剂被消耗,造成水处理成本上升^[2]。此外,化学法带来有毒污泥,易造成二次污染,该法从原理上只是将铬污染物迁移。吸附法是一种价廉的可靠方法,污染少,可选择性将有毒铬去

除^[3]。与常见的金属阳离子状态不同,Cr(Ⅵ)的存在形式主要为金属酸根,这种呈负电性的化学结构为其治理带来困难^[4]。偕胺肟基改性的聚丙烯腈(APAN)多孔材料具有丰富的、捕捉重金属能力强的偕胺肟基官能团,理论上对Cr(Ⅵ)具有较高的吸附潜力^[5]。但是,现有的APAN材料强度普遍较弱,需要加入橡胶、含苯改性剂等起到增强作用^[6-7]。

本研究采用聚丙烯腈(PAN)和聚苯乙烯(PS)进行溶液共混,通过热致相分离技术制备含纳米孔的微球(microsphere, MS)前驱体,经偕胺肟化反应,得到偕胺肟基微球(AMS)。通过优化稀释剂种类、聚合物浓度等制备参数,得到最优条件的AMS,并探究其对Cr(Ⅵ)的吸附性能。

1 试验部分

1.1 试验材料和仪器

试验材料:PAN、PS、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、亚硝酸乙酯和N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)均购自上海麦克林试剂有限公司;盐酸羟胺购自上海阿拉丁生化科技有限公司;无水碳酸钠、乙二胺四乙酸二钠盐和重铬酸钾均购自国药化学试剂有限公司;去离子水(电阻率为18.2 mΩ·cm),实验室自制。

本研究的仪器和设备如表1所示。

表1 试验仪器和设备
Tab. 1 Instruments and Equipment of Experiment

仪器名称	型号	生产厂家及国家
场发射扫描电子显微镜(SEM)	Nova NanoSEM 450	FEI, 美国
冷台扫描电镜(cold SEM)	S-4800	Hitachi, 日本
压汞仪(MIP)	AutoPore IV 9510	Micromeritics, 美国
傅里叶红外光谱仪(FTIR)	Nicolet 6700	ThermoFisher, 美国
恒温水浴锅	DJ-8D	普天, 中国
机械搅拌器	D2010W	梅领浦, 中国
干燥箱	XMTD-8222	精宏, 中国
恒温摇床	LHH-250GSP	蓝豹, 中国
超纯水仪	Milli-Q	Millipore, 美国

1.2 AMS 的制备和表征

AMS 的制备参考文献^[5,8], 制备过程如图 1 所示。将 PAN 和 PS 溶解在 DMSO 中, 聚合物质量比为 1:1, 制备聚合物质量分数分别为 1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0% 和 10.0% 的溶液; 采用喷雾器将聚合物溶液喷入到液氮中进行淬火 10.0 min。将获得的冻胶状微球浸没在冰/水混合物中保持 24 h; 经洗涤后, 获得 MS 产物。偕胺肟化反应在烧瓶中进

行, 首先称取 MS(0.5 g)、盐酸羟胺(8.0 g)、碳酸钠(6.1 g)和去离子水(100 mL)置于烧瓶, 搅拌为均匀的悬浮混合物, 搅拌转速为 150 r/min。在反应开始阶段, 碳酸钠中和盐酸羟胺, 体系释放大量气泡, 羟胺游离出来并参与 MS 的肟化反应, 反应时间为 60 min。反应产物经洗涤后烘干, 得到 AMS。此外, 分别采用其他 3 种溶剂(DMF、亚硝酸乙酯和 DMAc)重复上述试验。

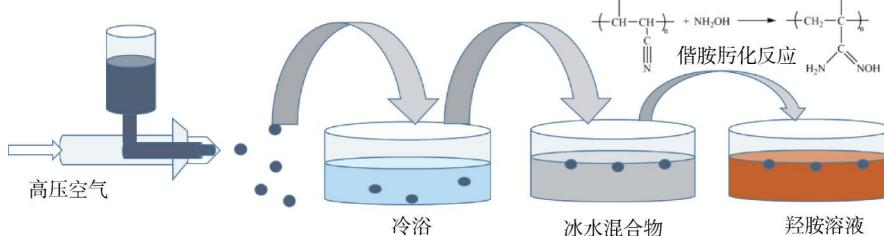


图 1 AMS 制备
Fig. 1 Preparation of AMS

采用 SEM 观察样品的表面形貌, 测试前, 表面喷金 30 s。采用 MIP 测定样品的孔径分布、孔容和孔隙率。采用光学显微镜观察微球状态。采用 FTIR 测试样品的红外图谱。采用 cold SEM 观察淬火后的溶剂冰晶, 并研究孔洞的形成机理。

1.3 AMS 的吸附试验

采用重铬酸钾配制铬质量浓度为 1 000 mg/L 的标准溶液。将质量浓度为 50 mg/L 的铬溶液加入到锥形瓶中, 然后加入 0.20 g AMS, 采用 HCl 或 KOH 来调节废水 pH。将锥形瓶封口, 置于摇床, 在 25 ℃ 下以 150 r/min 的转速振荡。经 12.0 h 后取样, 测试剩余铬浓度。吸附容量根据式(1)和式(2)计算。

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \times v \quad (1)$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times v \quad (2)$$

其中: q_t — t 时刻的吸附量, mg/g;

q_e —吸附平衡时的吸附容量, mg/g;

c_0 —初始铬质量浓度, mg/L;

c_t — t 时刻的铬质量浓度, mg/L;

c_e —吸附平衡时铬的质量浓度, mg/L;

v —溶液体积, L;

m —吸附剂的质量, g。

在动力学试验中, 将 0.10 g AMS 添加到质量浓度为 50 mg/L 的铬溶液中, 置于恒温摇床振荡, 分别在 0.16、0.50、1.00、2.00、3.00、6.00、12.00 h 和 24.00 h 时取样, 测定剩余铬浓度。吸附等温线试验采用不同剂量的 AMS(5.0 mg~1.0 g)加入到质量浓度为 50 mg/L 的铬溶液中, 将混合液置于摇床, 在 25 ℃ 下振荡 12 h 后取样, 测定剩余铬浓度。采用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合等温线数据, 如式(3)和式(4)。

$$q_e = \frac{q_m k_1 c_e}{1 + k_1 c_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

其中: q_m —铬的最大吸附容量, mg/g;

k_1 —Langmuir 常数, L/mg;

k_f —与吸附容量相关的 Freundlich 常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$;

$1/n$ —吸附难易的经验参数。

在 AMS 用于实际涂料废水试验中, 实际废水取自中国黄山某涂料产业园的废水预处理池, 并通过添加重铬酸钾, 配制铬质量浓度为 50 mg/L 的含铬废水, 最终废水 pH 值为 4.6。

2 结果与讨论

2.1 MS 制备参数的优化

在 MS 制备过程中, 液氮淬火使得聚合物发生

热致相分离(TIPS),而影响TIPS的关键因素包括聚合物种类及浓度、稀释剂种类等^[9]。

(1) 稀释剂

采用4种不同稀释剂(DMSO、DMF、亚硝酸乙酯和DMAc)制备MS前驱体的形态结构如图2所示。以DMF为稀释剂时,可观察到杂乱分布的聚合物碎屑;以亚硝酸乙酯和DMAc为稀释剂时,观察到形状不规则的球状物质;而以DMSO为稀释剂时,

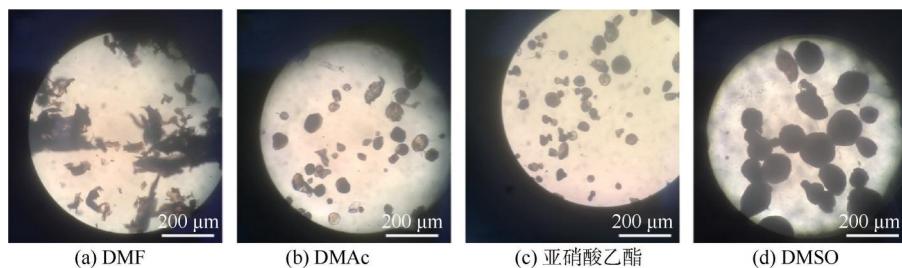


图2 采用不同稀释剂制得样品的形貌

Fig. 2 Morphology of Samples Prepared with Different Diluents

(2) 聚合物溶液浓度

图3(a)展示了采用不同聚合物溶液浓度制备的样品XRD。结果表明,制备MS的聚合物浓度越高,样品结晶程度越高,最终会影响样品的力学性能。其中,1%、2%和4% MS的孔径分布如图3(b)所示,其孔结构参数如表2所示。1%、2%样品孔径

则生成均匀分散的MS。采用DMF、DMAc和亚硝酸乙酯不能生成MS的原因,在稀释剂和水的溶剂交换过程中,液氮塑造的胶状晶体微球因为熔点低(分别是-60.5、-20.0℃和-50.0℃)而发生溶解破坏。而DMSO的熔点是18.5℃,在冰水中为固态晶体,可被缓慢萃取,此过程不会造成MS变形。因此,以冰水为萃取剂时,DMSO是制备微球适宜的稀释剂。

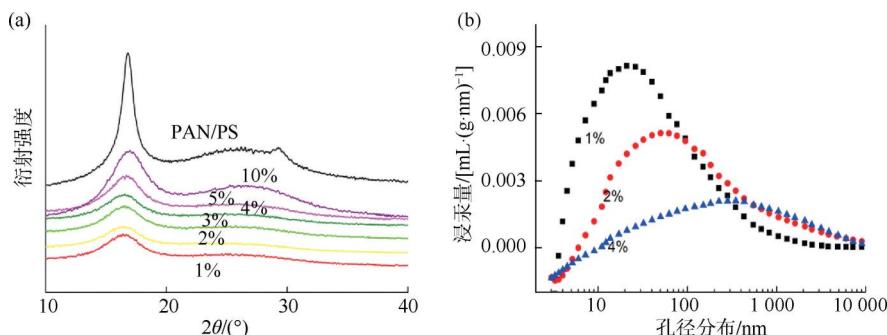


图3 (a)采用不同聚合物溶液浓度制备的样品XRD;(b)样品孔径分布

Fig. 3 (a) XRD of Samples Prepared with Different Polymer Solution Concentrations;
(b) Pore Size Distribution of Samples

表2 1%、2%和4%的MS孔结构参数

Tab. 2 Pore Structure Parameters of MS in 1%, 2% and 4% Solution

样品	中值孔径/nm	孔容/(mL·g⁻¹)	孔隙率
1% MS	35.0±0.7	11.3±0.9	84.8%±1.5%
2% MS	45.2±1.3	26.5±0.8	89.5%±1.3%
4% MS	253.4±3.5	13.2±1.7	75.0%±0.8%

2.2 AMS 结构表征

图4为聚合物制备质量分数为2%时AMS的SEM图像。AMS表面粗糙,存在多重纳米孔洞。该MS表面明显不同于静电纺丝PAN材料的较平整表面,意味着该MS具有更强的吸附潜力^[11]。图5为AMS的FTIR图谱,可观察到代表N—O和C=N基团的吸收峰,说明AMS存在偕胺肟基团^[11]。

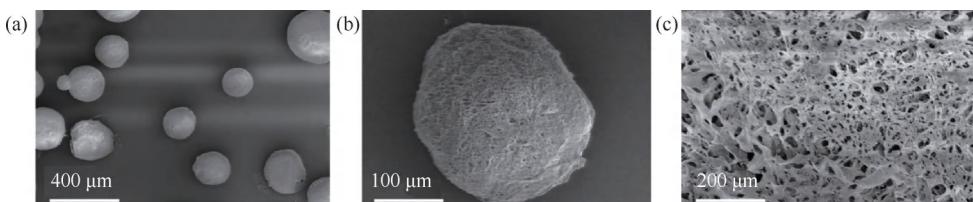


图 4 AMS 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM Images of AMS

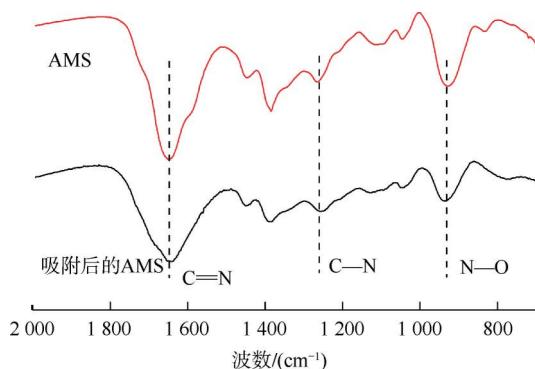
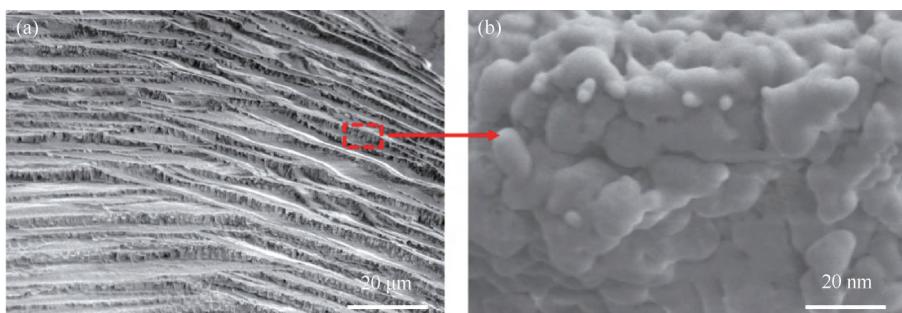


图 5 AMS 的红外表征

Fig. 5 FTIR Spectra of AMS

2.3 成孔机理研究

图 6 展示了冷冻微球剖面的稀释剂晶体图案，



注：操作条件为在液氮容器中淬火后，将胶状 PAN 微球快速置于冷台观察，冷台预设温度为 -196 °C。

图 6 聚合物质量分数为 2% 的冷冻微球剖面 SEM 图

Fig. 6 Sectional SEM Image of Frozen Microsphere with Polymer Mass Fraction of 2%

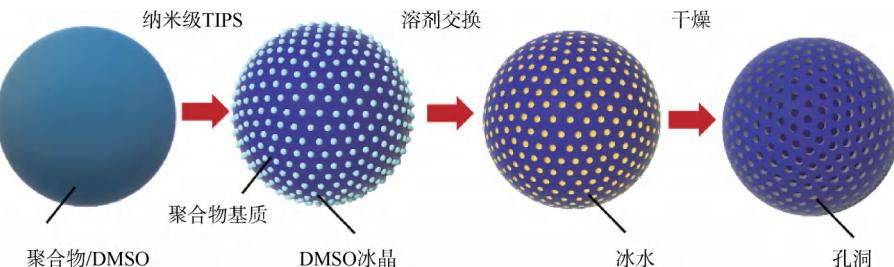


图 7 AMS 孔形成示意

Fig. 7 Illustration for Pore Formation Process of AMS

可观察到，在聚合物/DMSO 样品中存在明暗相间的带状结构，且带状间附着了大量的纳米尺度的稀释剂晶体。因此，大量纳米孔的形成可追溯到纳米尺度的 DMSO 晶体。具体原因为：在液氮淬火过程中，DMSO 晶体预先生长，然后聚合物分子链从 DMSO 晶体中迁出，直到该体系完全固化。在此过程中，残余溶液中聚合物浓度逐渐增加，致使 DMSO 冰晶附近聚合物溶液的凝固点降低，形成本质上的过冷区^[12]。据报道^[13]，快速的冷却可增加过冷区附近的 Mullins-Sekerka 不稳定性，并破坏晶体的表面界面。本研究采用的液氮产生极快的淬火冷却，引起极突出的不稳定性，可产生纳米尺度的 DMSO 晶体。MS 成孔如图 7 所示。

2.4 AMS 吸附 Cr(VI) 的研究

(1)pH 的影响

图 8 为不同 pH 下 AMS 对 Cr(VI) 的吸附容量, 随 pH 的升高, AMS 对 Cr(VI) 的吸附平衡容量发生显著变化。当 pH 值由 2.0 增加到 4.0 时, 吸附容量增加, 可能是因为, 当 pH 值为 2.0~3.0 时, 环境中存在的高浓度 H⁺, 影响了偕胺肟基的解离平衡反应。当 pH 值增加到 9.0 时, 吸附容量下降, 原因是:(1)当 pH 值超过 6.0 时, AMS 的 Zeta 电位为 -37~0 mV, 无法与带负电的六价铬酸根离子发生电荷作用;(2)可能是因为吸附过程中形成了羟基复合物, 与偕胺肟基发生竞争作用^[14~15]。因此, AMS 对 Cr(VI) 的最佳作用 pH 值为 4.0。

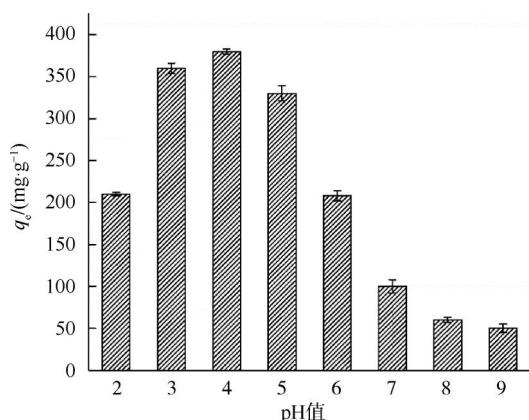


图 8 不同 pH 值下 AMS 对 Cr(VI) 的吸附容量

Fig. 8 Adsorption Equilibrium Capacity of AMS for Cr(VI)
at Different pH Values

(2) 吸附动力学和吸附等温线

图 9(a)展示了在 25 °C 下 AMS 对 Cr(VI) 的吸附动力学过程。当吸附时间小于 4 h 时, 吸附量随吸附时间的增加急剧增加;当吸附时间超过 12 h, 吸附量基本无增加。如图 9(b)所示,采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对 AMS 的等温吸附热力学数据进行拟合。根据 Langmuir 模型, k_1 值为 0.163 3 L/mg, AMS 对 Cr(VI) 的最大吸附量 (q_m) 为 463.9 mg/g, 远高于文献报道的其他铬吸附材料, 如碳基材料 (46.2 mg/g)^[1]、黏土 (12.0 mg/g)^[16]、改性生物质 (40.0~100.0 mg/g)^[1] 等(表 3)。2 种模型的拟合系数 (R^2) 分别为 0.958 8 和 0.997 7, 表明等温吸附热力学过程更符合 Freundlich 模型, 这说明 AMS 拥有异质的多层吸附表面, 其活性位点的吸附能不同, 可归因于 AMS 的多尺度孔结构^[17~18]。另外, Freundlich 模型参数 k_f 和 $1/n$ 分别为 145.6 和 0.327 8。其中, $1/n$ 值为 0~0.5, 表明 AMS 吸附 Cr(VI) 较容易^[19~20]。超强吸附的原因可能是:除偕胺肟基和带负电的铬离子产生电荷作用外, 具有大孔容的纳米多重孔同时促进了偕胺肟基吸附位点的暴露和铬离子传输, 表现了强的协同增效作用。

(3) AMS 用于实际涂料废水的研究

实际的涂料工业废水含有多种无机盐、高浓度有机物和可能的微生物, 其水质远远复杂于模拟废水的水质。图 10 展示了 AMS 在实际涂料废水中对

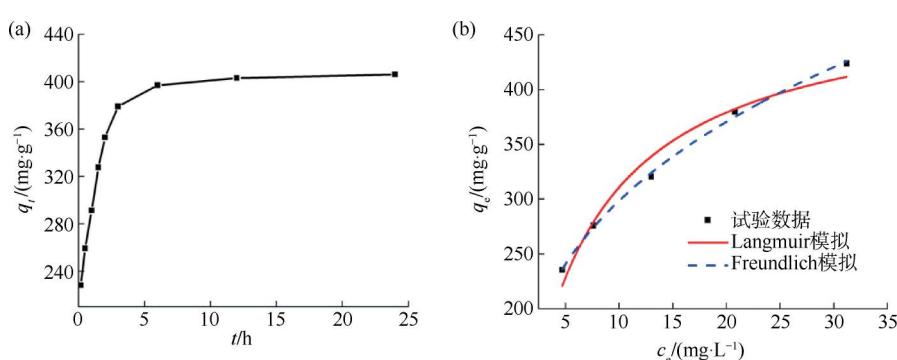


图 9 (a) 吸附动力学数据和 (b) 吸附等温线 (25 °C)

Fig. 9 (a) Kinetics Data and (b) Isotherm Curve of AMS at 25 °C

铬的吸附动力学过程。吸附 24 h 后, AMS 对铬的吸附量为 355.2 mg/g, 接近模拟废水的 76.6%。因此, AMS 用于实际的含铬工业废水处理时具有巨大潜力。

3 结论

(1)以 DMSO 为稀释剂, 聚合物质量分数调控为 2%, 可制备表面富含纳米孔的聚合物 MS, 孔隙率达 89.5%, 孔容高达 26.5 mL/g。

表 3 AMS 与其他 Cr(VI) 吸附剂的吸附容量
Tab. 3 Adsorption Capacity of AMS and Other Reported
Cr(VI) Adsorbents

Cr(VI) 吸附剂	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
硅藻土	24. 9	[21]
膨润土	9. 5	[22]
聚吡咯	14. 8	[22]
聚苯胺	59. 2	[23]
碳基材料	46. 2	[1]
黏土	12. 0	[16]
改性生物质	40. 0~100. 0	[1]
镍/硅藻土	282. 0	[24]

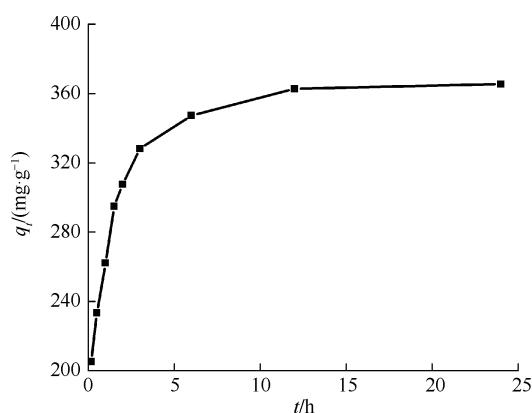


图 10 AMS 用于实际工业废水处理的吸附动力学
Fig. 10 Adsorption Kinetics of AMS Used in Practical
Industrial Wastewater Treatment

(2) 采用热致相分离技术可制备纳米孔, 成孔机理为, 采用快速的淬火冷却, 可产生纳米尺度的稀释剂晶体, 最终演化为纳米孔洞。

(3) 偕胺肟化纳米微球对 Cr(VI) 的吸附容量受 pH 影响较大, 最佳 pH 值为 3. 0~5. 0。

(4) 偕胺肟化纳米微球对 Cr(VI) 具有极高的吸附容量(463. 9 mg/g), 远高于文献报道碳基材料(46. 2 mg/g)、黏土(12. 0 mg/g)、改性生物质(40. 0~100. 0 mg/g)等, 表现出对废水中铬的超强吸附。其中原因是, 除偕胺肟基和带负电的铬离子产生电荷作用外, 纳米多重孔同时促进了偕胺肟基吸附位点的暴露和铬离子传输, 表现了强的协同增效作用。

(5) 偕胺肟化纳米 MS 在吸附 24 h 后, 对铬的吸附量为 355. 2 mg/g, 接近模拟废水的 76. 6%, 体现出其用于实际工业废水处理的巨大潜力。建议后续进一步研究涂料废水中导致铬吸附量衰减的关键

因素, 便于涂料工业废水的科学高效治理和综合整治。

参考文献

- [1] KUMAR A, JENA H M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄ [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5 (2): 2032 – 2041.
- [2] NUNES M A B S, FUENTES D P, MESQUITA J A F S, et al. Feasibility of sugarcane bagasse/polydopamine as sustainable adsorbents for Cr(VI) with reusability in cement composition [J]. Journal of Hazardous Materials Advances, 2023, 12: 100366. DOI: 10. 1016/j. hazadv. 2023. 100366.
- [3] NITHYA R, GOMATHI T, SUDHA P N, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly (butyl acrylate)/silica gel nanocomposite [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 87: 545–554. DOI: 10. 1016/j. ijbiomac. 2016. 02. 076.
- [4] JIN X Y, LIU Y, TAN J, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions via reduction and absorption by green synthesized iron nanoparticles [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 176: 929–936. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2017. 12. 026.
- [5] TU Y H, REN L F, LIN Y X, et al. Adsorption of antimonite and antimonate from aqueous solution using modified polyacrylonitrile with an ultrahigh percentage of amidoxime groups [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121997. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2019. 121997.
- [6] LÜ J H, ZHOU Q H, CHEN P, et al. Effect of receiver plate temperature and magnetic lens on the performance of electrospun PAN [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 676: 132130. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2023. 132130.
- [7] FORGHANI N, MAGHSOUD Z, RAMEZANIAN N. Enhancing water flux and rejection performance through UV crosslinking: Optimization of surface modification of polyacrylonitrile (PAN)/acrylonitrile butadiene rubber (NBR) blend membrane using benzophenone as a crosslinking agent [J]. Applied Surface Science, 2023, 639: 158114. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2023. 158114.
- [8] TU Y H, REN L F, LIN Y X, et al. Fabrication of 3D hierarchical porous amidoxime-polyacrylonitrile spheres via nanoscale thermally induced phase separation with superhigh antimonite adsorption capacity [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 310: 127400. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2021. 127400.
- [9] LIU Z, CUI Z, ZHANG Y, et al. Fabrication of polysulfone membrane via thermally induced phase separation process [J]. Materials Letters, 2017, 195: 190 – 193. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2017. 02. 070.

- [10] KRUK M, JARONIEC M, GADKAREE K P. Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions [J]. *Langmuir*, 1999, 15 (4): 1442–1448.
- [11] SAEED K, HAIDER S, OH T J, et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2): 400–405.
- [12] WORSTER M G, WETTLAUFER J S. Natural convection, solute trapping, and channel formation during solidification of saltwater [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (32): 6132–6136.
- [13] MULLINS W W, SEKERKA R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35(2): 444–451.
- [14] QI P, PICHLER T. Sequential and simultaneous adsorption of Sb (III) and Sb(V) on ferrihydrite: Implications for oxidation and competition [J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 55–60. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.057.
- [15] BISWAS B K, INOUE J, KAWAKITA H, et al. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 721–728. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.055.
- [16] KHALFA L, CERVERA M L, BAGANE M, et al. Modeling of equilibrium isotherms and kinetic studies of Cr(VI) adsorption into natural and acid-activated clays [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, 9(1): 75. DOI: 10.1007/s12517-015-2104-0.
- [17] KAMEDA T, KONDO E, YOSHIOKA T. Equilibrium and kinetics studies on As(V) and Sb(V) removal by Fe²⁺-doped Mg-Al layered double hydroxides [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 303–309. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.12.050.
- [18] LIU R, LIU F, HU C, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and Sb(V) by Fe-Mn binary oxide: Positive effects of Cd(II) on Sb(V) adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 847–854. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.020.
- [19] SALEH T A, SARİ A, TUZEN M. Effective adsorption of antimony (III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 230–238. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.070.
- [20] QI Z, JOSHI T P, LIU R, et al. Synthesis of Ce(III)-doped Fe₃O₄ magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 193–204. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.020.
- [21] DU Y C, WANG L P, WANG J S, et al. Flower-, wire-, and sheet-like MnO₂-deposited diatomites: Highly efficient absorbents for the removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 29: 71–81. DOI: 10.1016/j.jes.2014.06.047.
- [22] GUO J, WANG L, TU Y, et al. Polypyrrole modified bentonite nanocomposite and its application in high-efficiency removal of Cr(VI) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106631. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106631.
- [23] SHABAN M, ABUKHADRA M R, RABIA M, et al. Investigation the adsorption properties of graphene oxide and polyaniline nano/micro structures for efficient removal of toxic Cr(VI) contaminants from aqueous solutions; kinetic and equilibrium studies [J]. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche e Naturali*, 2018, 29(1): 141–154.
- [24] ABUKHADRA M R, SAYED M A, RABIE A M, et al. Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 577: 583–593. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.06.018.

(上接第 70 页)

- [16] 董康妮, 谢更新, 晏铭, 等. 碳化生物炭活化过硫酸盐去除水中盐酸四环素 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(8): 3650–3657.
- DONG K N, XIE G X, YAN M, et al. Removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions by sulfonated biochar-activated persulfate [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42 (8): 3650–3657.
- [17] 巍合松, 胡昊, 潘顺龙. 催化臭氧氧化用于降解水中抗生素污染物研究进展 [J]. *净水技术*, 2022, 41(11): 22–32.
- GONG H S, HU H, PAN S L. Research progress of catalytic ozonation for degradation of antibiotic pollutants in water [J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(11): 22–32.
- [18] 詹洪生, 李伟, 董丛健, 等. 溶液 pH 对高锰酸钾降解四环素动力学、产物和生物毒性的影响 [J]. *环境化学*, 2024, 43(9): 1–9.
- ZHAN H S, LI W, DONG C J, et al. Effect of solution pH on kinetics, product and biotoxicity of tetracycline degradation by potassium permanganate [J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(9): 1–9.
- [19] 李炜琦. 催化臭氧氧化降解废水生化尾水中腐殖酸的研究 [D]. 南京:南京大学, 2019.
- LI W Q. Study on catalytic ozonation to degrade humic acid in biochemical tail water of wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [20] ZHANG J, WU Y, LIU L P, et al. Rapid removal of *p*-chloronitrobenzene from aqueous solution by a combination of ozone with zero-valent zinc [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 151: 318–323. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.07.060.