(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2013 年 1 月 24 日 (24.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/010356 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 20/26 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C02F 1/62* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/081818

(22) 国际申请日: 2011 年 11 月 4 日 (04.11.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201110203812.2 2011 年 7 月 21 日 (21.07.2011) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **南京大学 (NANJING UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **江苏永泰环保科技有限公司 (JIANGSU YONGTAI ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO. LTD)** [CN/CN]; 中国江苏省苏州市仁爱路 150 号第二教学楼 B511 室, Jiangsu 215123 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **潘丙才 (PAN, Bingcai)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **王静 (WANG, Jing)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **张淑娟 (ZHANG, Shujuan)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **吕路 (LV, Lu)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 **张炜铭 (ZHANG, Weiming)** [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: **南京知识律师事务所 (ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY)**; 中国江苏省南京市新模范马路 5 号南京科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: PROCESS FOR REGULATING STRUCTURE AND PERFORMANCE OF NANO COMPOSITE ADSORBENT

(54) **发明名称** : 一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a process for regulating the structure and performance of a nano composite adsorbent, fixedly carrying and adsorbing separated nano functional particles by *in situ* precipitation using chloromethylated polystyrene-divinylbenzene spheres with nano pores (chloro-spheres) as a carrier material. By regulating the pore structure of the carrier material, nano composite adsorbents having various different adsorption capacities and adsorption rates can be prepared, wherein the process for regulating the pore structure of the carrier lies in performing a subsequent crosslinking reaction of the chloro-spheres in the presence of a swelling agent and a catalyst by heating, and preparing a polymeric carrier having a different pore structure by controlling the composition ratio of the substances in the reaction system, the manner of heating, and the reaction time, so that nano composite adsorbents having different structures and performances are obtained.

(57) **摘要**: 一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，使用纳米孔氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯基苯球体（氯球）为载体材料，通过原位沉积法固载吸附分离型纳米功能颗粒。通过调控载体材料的孔结构可制备具有不同吸附容量和吸附速度的纳米复合吸附剂，其中载体孔结构的调控方法是将氯球在溶胀剂和催化剂存在条件下加热进行后交联反应，通过控制反应体系物质组成比例、加热方式及反应时间制备具有不同孔结构的聚合物载体，从而得到具有不同结构和性能的纳米复合吸附剂。

WO 2013/010356 A1

说 明 书

一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，更具体地说是一种调控纳米孔聚苯乙烯球体载纳米无机颗粒复合吸附剂的方法，该方法主要通过控制聚苯乙烯球体的交联度来控制其内部结构，从而间接控制纳米无机颗粒在载体内的分布和颗粒大小，从而实现纳米复合吸附剂性能的调控。

背景技术

[0002] 在世界范围内，水体中的重金属的污染日益严重，也引起了越来越多的关注与研究。数十年来，无机纳米吸附剂水合氧化铁（HFO）和水合氧化锰（HMO）一直被认为是两种很好的重金属吸附剂。HFO 具有特殊的两性吸附能力，也就是说，它既能吸附带正电荷的阳离子，又能吸附带负电荷的阴离子，其中对砷、锑有尤其出色的吸附能力，国内外已有大量的相关文献报道。HMO 的相关研究也早在 1973 年便展开，颗粒 HMO 具有较大比表面积，活性高，吸附容量大，对铅、镉、锌等重金属具有很好的吸附效果。但是，无论是颗粒 HFO 还是颗粒 HMO，在实际应用过程中都存在很多问题。它们的颗粒极细，直接应用于柱吸附等流态系统中将引起很大压降，应用于静态吸附系统则难易有效分离，而且受到颗粒内扩散影响，其吸附动力学性能也不够理想。再其次，由于纳米颗粒活性高，其热力学不稳定，在实际应用中还会发生较为严重的团聚现象，从而影响其吸附性能。

[0003] 近十几年来，使用聚合物支撑纳米无机金属功能剂制备复合吸附剂的理念逐渐形成，可以有效地解决上述问题。常用的载体主要有树脂、活性炭、硅藻土、沸石、纤维、膨润土等，都取得了比较不错的效果，但是仍然存在着可以改进的方面。

[0004] 南京大学潘丙才教授课题组（专利号：ZL 2005 1 00951775；ZL 2006 1 004136654）以纳米孔结构的聚合物作为载体，通过内表面沉积技术将纳米氧化铁、氧化锰颗粒固载于聚合物载体的纳米孔道内，研制成功系列有机-无机纳米复合吸附剂，成功解决了水体中微量重金属、砷、硒等多种污染物的深度净化难题。这种纳米复合吸附剂既解决了纳米氧化物颗粒直接应用于流态系统时压头损失大、分离困难的问题；同时又巧妙地利用了聚合物载体表面固定化荷电基团产生的 Donnan 膜强化传质效应，大大强化了对目标污染物的吸附选择性，提高了纳米复合吸附剂的工作吸附量。

[0005] 通常，这些作为载体的聚合物的纳米孔道尺寸往往较大（一般孔径几十至几百纳米），如此大的孔道使得载体的纳米尺寸效应不够明显，纳米无机颗粒被载入后的尺寸略小于孔道

尺寸，粒径往往也达到几十乃至百余纳米。这使得纳米无机颗粒的纳米尺寸效应不明显，吸附反应活性偏弱，吸附量偏小，动力学性能不够理想，对目标污染物的吸附选择性偏低。相关研究显示，无机功能颗粒粒径越小，其纳米效应越明显，反应活性越强，吸附容量越大，动力学性能越好，对目标污染物吸附选择性越高。

发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

针对现有的纳米复合吸附剂中无机纳米颗粒颗粒偏大、活性偏低、动力学性能不佳、选择性不高以及结构与性能单一等缺点，本发明的目的是提供一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，可控地制备符合实际需求的纳米复合吸附剂，以应用于地表水、地下水或工业废水、生活污水以及其他水中砷、锑、铅和镉等重金属的深度处理。

[0007] 技术方案

本发明原理：先通过树脂后交联法可调控地制备得到不同交联度的树脂，其交联度为8%-60%，平均孔径为 10nm-1nm,比表面积为 50-1200m^2/g。将不同交联度的树脂作为载体，通过原位沉积的方法将纳米水合氧化铁/纳米水合氧化锰固载，利用不同交联度树脂不同的纳米孔结构调控无机纳米颗粒的大小，从而制备得到具有不同结构与性能的纳米复合吸附剂。其中无机纳米颗粒的负载量分别以铁或锰计质量百分比为 3%-15%，粒径 0.5-8 nm 的比例大于 95%。

[0008] 本发明的技术方案如下：

一种调控纳米复合吸附剂结构和性能的方法，其步骤是：

1）选取纳米孔氯甲基化苯乙烯－二乙烯基苯球体为载体材料；

2）将氯球、硝基苯和 $ZnCl_2$ 以一定比例混合，边搅拌边在油浴锅中缓慢加热，当达到一定温度时，保持恒温，待三者混合物反应一定的时间；

3）反应完成后让树脂自然冷却，取出后用大量乙醇和水冲洗至中性，并用乙醇进行抽提；

4）抽提后的树脂在 60℃下烘干，得到具有不同交联度的树脂 A；

5）选择合适的纳米无机功能剂 B；

6）以树脂吸附剂 A 为载体，通过原位沉淀法将纳米无机功能剂 B 固载，得到纳米复合吸附剂。

[0009] 步骤(2)中的后交联反应过程，氯球与硝基苯的质量体积比范围为 1:5-1:10，氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比范围为 2:1-10:1，，反应温度范围为 90-200℃，反应时间范围为 1-8h，可以通过不同的氯球、硝基苯和 $ZnCl_2$ 的比例以及不同的反应温度和反应时间来调控得到所需的交

联度；步骤（5）中无机金属纳米功能剂的选择依据是根据所针对的目标污染物来选择，无机金属纳米功能剂为纳米水合氧化铁、纳米水合氧化锰。

[0010] 固定其他反应条件时，随着氯球与硝基苯的质量体积比增大交联度将减小，例如固定氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比为 3:1，反应温度为 150℃，反应时间为 8 小时，当氯球与硝基苯的质量体积比为 1:10 时，交联度为 60%，1：7 时，交联度为 45%，1：5 时，交联度为 30%。固定其他反应条件时，随着氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比增大交联度将减小，例如固定氯球与硝基苯的质量体积比为 1:10，反应温度为 150℃，反应时间为 8 小时，当氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比为 2:1 时，交联度为 60%，4：1 时，交联度为 50%，10：1 时，交联度为 40%。固定其他反应条件时，随着反应温度的升高交联度将增大，例如固定氯球与硝基苯的质量体积比为 1:10，氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比为 3:1，反应时间为 8 小时，当反应温度为 150℃时，交联度为 60%，120℃时，交联度为 40%，90℃时，交联度为 30%。固定其他反应条件时，随着反应时间的加长交联度将增大，例如固定氯球与硝基苯的质量体积比为 1:10，氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比为 3:1，反应温度 150℃，当反应时间为 8 小时时，交联度为 60%， 5 小时时，交联度为 50%，1 小时时，交联度为 20%。

[0011] 可调控交联度的聚合物载体的交联度范围为 8%-60%，平均孔径为 1-10 nm，这部分纳米孔体积（即孔容）占有机骨架所有孔总体积的比例≥90%；

步骤（6）中原位沉淀法具体为：若无机功能剂 B 为纳米水合氧化铁，则先将树脂 A 与 FeCl3 溶液（0.5-2mol/L）混合搅拌 24 小时，过滤后再与 0.5-2mol/LNaOH 溶液混合搅拌 24 小时，过滤后用大量水冲洗至中性，60℃烘干，得到载 HFO 纳米复合吸附剂；

步骤（6）中原位沉淀法具体为：若无机功能剂 B 为纳米水合氧化锰，则先将树脂 A 与 MnSO4 溶液（0.5-2mol/L）混合搅拌 24 小时，过滤后再与 0.5-2mol/L NaClO 溶液混合搅拌 24 小时，过滤后用大量水冲洗至中性，60℃烘干，得到载 HMO 纳米复合吸附剂。

[0012] 有益效果

本发明提供了一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法。与现有的制备方法相比，其优势主要有：

（1）本方法可以通过可控的树脂后交联法制备具有不同纳米孔结构的载体，其平均孔径主要集中于 1-10 nm，比表面积 50-1200 m^2/g；

（2）通过调控树脂载体的孔结构，可间接调控无机纳米颗粒的分布和大小；

（3）以不同交联度树脂为载体所制备得到的纳米复合剂具有不同的结构与性能，可根据实际需求进行可调控的制备。

说 明 书

[0013] 具体实施方式

实施例 1

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 5 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 0 ppm），分析发现砷初始浓度较高，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0014] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 10000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0015] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0016] BV：树脂床体积。

[0017] 实施例 2

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 500 ppm），分析发现砷初始浓度适中，背景离子很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0018] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹

套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 25000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0019] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0020] 实施例 3

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 50 ppm），分析发现砷初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0021] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 50%，比表面积为 900m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 50%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.0nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 32000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0022] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0023] 实施例 4

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 0 ppm），分析发现砷初始浓度适中，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0024] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联

度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 40000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0025] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0026] BV：树脂床体积。

[0027] 实施例 5

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 0.2 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 500 ppm），分析发现砷初始浓度较低，背景离子相对很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0028] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 45000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0029] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0030] 实施例 6

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 50 ppm），分析发现砷初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0031] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、200ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后

用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 46%，比表面积为 800m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 46%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.8nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 34000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0032] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0033] BV：树脂床体积。

[0034] 实施例 7

有含 As（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，砷的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 50 ppm），分析发现砷初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0035] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、200ml 硝基苯与 5g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 50%，比表面积为 900m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 50%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.0nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 As（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 32000BV，出水砷的浓度降到 5 ppb 以下。

[0036] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，砷的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0037] BV：树脂床体积。

[0038] 实施例 8

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 5 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 0 ppm），分析发现锑初始浓度较高，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容

量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0039] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 8000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0040] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0041] BV：树脂床体积。

[0042] 实施例 9

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- SiO_3^{2-}均为 500 ppm），分析发现锑初始浓度适中，背景离子很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0043] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 20000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0044] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

说 明 书

[0045] 实施例 10

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- SiO_3^{2-}均为 50 ppm），分析发现锑初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0046] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 50%，比表面积为 900m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 50%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.0nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 28000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0047] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0048] 实施例 11

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- SiO_3^{2-}均为 0 ppm），分析发现锑初始浓度适中，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0049] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 35000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0050] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0051] BV：树脂床体积。

[0052] 实施例 12

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 0.2 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 500 ppm），分析发现锑初始浓度较低，背景离子相对很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0053] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 40000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0054] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0055] 实施例 13

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、SiO_3^{2-}均为 50 ppm），分析发现锑初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0056] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、200ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 46%，比表面积为 800m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 46%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂

（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.8nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 30000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0057] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0058] 实施例 14

有含 Sb（III）模拟废水（水体 pH 约为 6，锑的浓度为 1 ppm，背景离子 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- SiO_3^{2-}均为 50 ppm），分析发现锑初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0059] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、200ml 硝基苯与 5g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 50%，比表面积为 900m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.5 M $FeCl_3$ 2.5 L 和含 20g NaOH 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 46%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化铁的固载量（以 Fe 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化铁直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.0nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Sb（III）微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 20000BV，出水锑的浓度降到 5 ppb 以下。

[0060] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，锑的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0061] 实施例 15

有含 Pb 模拟废水（水体 pH 约为 6，铅的浓度为 10 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+均为 0 ppm），分析发现铅初始浓度较高，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0062] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交

联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Pb 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 15000BV，出水铅的浓度降到 5 ppb 以下。

[0063] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，铅的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0064] BV：树脂床体积。

[0065] 实施例 16

有含 Pb 模拟废水（水体 pH 约为 6，铅的浓度为 2 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 500 ppm），分析发现铅初始浓度适中，背景离子很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0066] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Pb 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 32000BV，出水铅的浓度降到 5 ppb 以下。

[0067] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，铅的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0068] 实施例 17

有含 Pb 模拟废水（水体 pH 约为 6，铅的浓度为 2 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 50 ppm），分析发现铅初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0069] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后

用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 50%，比表面积为 900m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 50%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.0nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Pb 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 44000BV，出水铅的浓度降到 5 ppb 以下。

[0070] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，铅的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0071] 实施例 18

有含 Pb 模拟废水（水体 pH 约为 6，铅的浓度为 2 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 0 ppm），分析发现铅初始浓度适中，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0072] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 5 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 8 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Pb 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 50000BV，出水铅的浓度降到 5 ppb 以下。

[0073] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，铅的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0074] BV：树脂床体积。

[0075] 实施例 19

有含 Pb 模拟废水（水体 pH 约为 6，铅的浓度为 0.4 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 500 ppm），分析发现铅初始浓度较低，背景离子相对很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0076] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Pb 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 60000BV，出水铅的浓度降到 5 ppb 以下。

[0077] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，铅的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0078] 实施例 20

有含 Cd 模拟废水（水体 pH 约为 6，镉的浓度为 10 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 0 ppm），分析发现镉初始浓度较高，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0079] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Cd 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 12000BV，出水镉的浓度降到 5 ppb 以下。

[0080] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，镉的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0081] BV：树脂床体积。

[0082] 实施例 21

有含 Cd 模拟废水（水体 pH 约为 6，镉的浓度为 2 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 500 ppm），分析发现镉初始浓度适中，背景离子很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力

学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0083] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Cd 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 30000BV，出水镉的浓度降到 5 ppb 以下。

[0084] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，镉的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0085] 实施例 22

有含 Cd 模拟废水（水体 pH 约为 6，镉的浓度为 2 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 50 ppm），分析发现镉初始浓度适中，背景离子浓度较低，需要一种吸附容量大、动力学较快，且抗竞争性较好的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此选择交联度约为 50%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0086] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 50%，比表面积为 900m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 50%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.0nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Cd 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 38000BV，出水镉的浓度降到 5 ppb 以下。

[0087] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，镉的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0088] 实施例 23

说 明 书

有含 Cd 模拟废水（水体 pH 约为 6，镉的浓度为 2 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 0 ppm），分析发现镉初始浓度适中，不含背景离子，需要一种动力学快，吸附容量大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 60%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0089] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 150℃，保持恒温反应 8 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 60%，比表面积为 1200m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 60%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 1.2nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Cd 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 45000BV，出水镉的浓度降到 5 ppb 以下。

[0090] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的流量顺流通过树脂床层进行脱附，镉的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

[0091] BV：树脂床体积。

[0092] 实施例 24

有含 Cd 模拟废水（水体 pH 约为 6，镉的浓度为 0.4 ppm，背景离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}均为 500 ppm），分析发现镉初始浓度较低，背景离子相对很高，需要一种吸附选择性很好，同时动力学较快，吸附容量较大的纳米复合吸附剂来对其进行处理，因此应选择交联度约为 40%的树脂作为复合吸附剂的载体。

[0093] 将 30g 苯乙烯-二苯乙烯氯球、300ml 硝基苯与 10g$ZnCl_2$ 混合，边搅拌边以 2℃/min 的速度缓慢加热直至 120℃，保持恒温反应 6 小时，反应完成后让体系自然冷却，树脂取出后用无水乙醇抽提 5 小时，在 60℃下烘干 5 小时，得到高交联度的树脂（交联度为 40%，比表面积为 600m^2/g，1-10nm 纳米孔总体积占有机骨架所有孔体积的比例为 95%）。依次让 2.0 M $MnSO_4$ 2.5 L 和含 20g NaClO 的混合溶液 150 ml 缓慢通过 50ml（约 30g）之前制备的 40%交联度的树脂，离心脱水后热处理得到水合氧化锰的固载量（以 Mn 计）为 10%的纳米复合吸附剂（其中水合氧化锰直径范围 0.5-8 nm 的比例高于 99%，其平均直径为 2.5nm），将其装入带夹套的玻璃吸附柱中（Φ32×360 mm），将模拟 Cd 微污染水体以 500ml/h 的流量通过树脂床层，处理量为 50000BV，出水镉的浓度降到 5 ppb 以下。

[0094] 用 200 ml 浓度为 NaOH(4%)-NaCl(8%)的混合溶液在 50±5℃的温度下以 100 ml/h 的

流量顺流通过树脂床层进行脱附，镉的脱附率>99%，脱附后的树脂重复作为负载母体。

权 利 要 求 书

1. 一种调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其步骤为：

1）选取纳米孔氯甲基化聚苯乙烯－二乙烯基苯球体为载体材料；

2）将氯球、硝基苯和 $ZnCl_2$ 混合，边搅拌边在油浴锅中缓慢加热，当达到一定温度时，保持恒温，待三者混合反应；

3）反应完成后让树脂自然冷却，取出后用大量乙醇和水冲洗至中性，并用乙醇进行抽提；

4）抽提后的树脂在 60℃下烘干，得到具有不同交联度的树脂 A；

5）选择合适的纳米无机功能颗粒 B；

6）以树脂吸附剂 A 为载体，通过原位沉淀法将纳米无机功能颗粒 B 固载，得到纳米复合吸附剂。

2. 根据权利要求 1 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，使用纳米孔氯球为载体材料，通过原位沉积法固载吸附分离型纳米功能颗粒；通过调控载体材料的孔结构可制备具有不同吸附容量和吸附速度的纳米复合吸附剂，其中载体孔结构的调控方法是将氯球在溶胀剂和催化剂存在条件下加热进行后交联反应，通过控制反应体系物质组成比例、加热方式及反应时间制备具有不同孔结构的聚合物载体。

3. 根据权利要求 2 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，步骤（2）反应过程中，氯球与硝基苯的质量体积比范围为 1:5-1:10，氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比范围为 2:1-10:1，反应温度范围为 90-200℃，反应时间范围为 1-8 小时，可以通过不同的氯球、硝基苯和 $ZnCl_2$ 的比例以及不同的反应温度和反应时间来调控得到所需的交联度。

4. 根据权利要求 3 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，固定其他反应条件时，随着氯球与硝基苯的质量体积比增大交联度将减小。

5. 根据权利要求 3 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，固定其他反应条件时，随着氯球与 $ZnCl_2$ 的质量比增大交联度将减小。

6. 根据权利要求 3 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，固定其他反应条件时，随着反应温度的升高交联度将增大。

7. 根据权利要求 3 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，固定其他反应条件时，随着反应时间的加长交联度将增大。

8. 根据权利要求 3 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，聚合物载体的交联度范围为 8%-60%，平均孔径为 1-10 nm，这部分纳米孔体积即孔容占有机骨架所有孔总体积的比例≥90%。

9. 根据权利要求 2 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，吸附分离型纳

米功能颗粒的选择依据是根据所针对的目标污染物来选择。

10. 根据权利要求 1 所述的调控纳米复合吸附剂结构与性能的方法，其特征是，制备得到的纳米复合吸附剂可具有不同性能，其性能可通过调控聚合物载体的交联度得到，当交联度由8%增大到 60%时：其吸附达到动力学平衡所需时间由 120 小时减小到 15 小时；吸附容量先随交联度增大呈线性增大，当交联度达到 50%后吸附容量略有减小，交联度为 60%时其吸附容量与 45%交联度时基本相同；吸附选择性先随交联度增大而提高，当交联度达到 40%后吸附选择性有所降低，交联度为 60%时其吸附选择性与 30%交联度时相当。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/081818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J 20; C02F 1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: chloromethylated bead, solid carrier, postcrosslinking, nano+, ??sorbent, adsorption, chloromethyl+, bead, inorganic, carrier, carried, deposited, styrene, divinyl w benzene, crosslink+, resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101804333 A (NANJING UNIVERSITY), 18 August 2010 (18.08.2010), description, paragraphs [0006], [0011] and [0025]-[0127]	1-10
Y	CN 1858088 A (NANJING UNIVERSITY et al.), 08 November 2006 (08.11.2006), claim 3, and embodiment 1	1-10
Y	CN 1865302 A (NANJING UNIVERSITY et al.), 22 November 2006 (22.11.2006), claim 3, and embodiment 1	1-10
A	CN 101444721 A (KAIRUI CHEMICAL CO., LTD.), 03 June 2009 (03.06.2009), the whole document	1-10
A	WO 9837108 A1 (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH), 27 August 1998 (27.08.1998), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 April 2012 (06.04.2012)	**26 April 2012 (26.04.2012)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **GUO, Yanhua** Telephone No.: (86-10) **62084842**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/081818

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101804333 A	18.08.2010	None	
CN 1858088 A	08.11.2006	None	
CN 1865302 A	22.11.2006	CN 100572404 C	23.12.2009
CN 101444721 A	03.06.2009	None	
WO 9837108 A1	27.08.1998	DE 19706409 A1	20.08.1998
		EP 0961791 A1	08.12.1999
		CN 1248269 A	22.03.2000
		BR 9807844 A	31.10.2000
		MX 9907488 A1	01.11.1999
		JP 2001511842 A	14.08.2001
		EP 0961791 B1	08.05.2002
		DE 59804058 G	13.06.2002
		CA 2281559 A	27.08.1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/081818

CONTINUATION OF SECOND SHEET: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/26 (2006.01) i

B01J 20/30 (2006.01) i

B01J 20/28 (2006.01) i

C02F 1/28 (2006.01) i

C02F 1/62 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/081818

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J 20; C02F 1

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 纳米，吸附，氯球，无机，载体，负载，固载，沉积，氯甲基，苯乙烯，二乙烯苯，二乙烯基苯，后交联，交联，树脂，nano+, ??sorbent, adsorption, chloromethyl+, bead, inorganic, carrier, carried, deposited, styrene, divinyl w benzene, crosslink+, resin

C. 相关文件

类　型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101804333A (南京大学) 18.8 月 2010(18.08.2010) 说明书第[0006]、[0011]、[0025]-[0127]段	1-10
Y	CN1858088A (南京大学 等) 08.11 月 2006(08.11.2006) 权利要求 3，实施例 1	1-10
Y	CN1865302A (南京大学 等) 22.11 月 2006(22.11.2006) 权利要求 3，实施例 1	1-10
A	CN101444721A (凯瑞化工有限责任公司) 03.6 月 2009(03.06.2009) 全文	1-10
A	WO9837108A1 (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH) 27.8 月 1998(27.08.1998) 全文	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
06.4 月 2012(06.04.2012)	**26.4 月 2012 (26.04.2012)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号：　(86-10)62019451	受权官员 郭彦华 电话号码：(86-10) **62084842**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/081818

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101804333A	18.08.2010	无	
CN1858088A	08.11.2006	无	
CN1865302A	22.11.2006	CN100572404C	23.12.2009
CN101444721A	03.06.2009	无	
WO9837108A1	27.08.1998	DE19706409A1	20.08.1998
		EP0961791A1	08.12.1999
		CN1248269A	22.03.2000
		BR9807844A	31.10.2000
		MX9907488A1	01.11.1999
		JP2001511842A	14.08.2001
		EP0961791B1	08.05.2002
		DE59804058G	13.06.2002
		CA2281559A	27.08.1998

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/081818

续：第 2 页 **A. 主题的分类**

B01J 20/26 (2006.01) i
B01J 20/30 (2006.01) i
B01J 20/28 (2006.01) i
C02F 1/28 (2006.01) i
C02F 1/62 (2006.01) i