杜兆林, 陈洪安, 安 毅, 等. 木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2659-2671. DU Zhao-lin, CHEN Hong-an, AN Yi, et al. Research progress on preparation techniques of lignocellulose-based heavy metal adsorbents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12): 2659-2671.

木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展

杜兆林1,陈洪安1,安 毅1,郭晓燕2

(1.农业农村部环境保护科研监测所,天津 300191;2.南开大学环境科学与工程学院,天津 300350)

摘 要:分析了木质纤维素的组成成分和结构性质,归纳出木质纤维素基吸附剂的制备路线,系统总结了木质纤维素预处理、化 学改性技术方法的最新研究进展,阐述了制备过程中主要因素的影响;结合表征手段揭示了其吸附机理,介绍了其吸附及再生研 究方法。结果表明,为提高木质纤维素对重金属的吸附效果,可通过化学改性在其纤维素上引入活性官能团。但纤维素被封闭 在由半纤维素和木质素构成的致密网状结构内,加之其结晶度较高,使得改性效果较差,因此,在化学改性前需要先进行预处理。 目前的预处理技术除了包括物理、化学和生物技术,还有微波、超声等新兴技术;化学改性技术主要包括单体接枝和直接改性。 原材料和试剂的种类与用量、反应温度和反应方式等因素对制备过程影响较显著。木质纤维素基吸附剂对重金属离子的吸附机 理主要是表面络合和离子交换,目前吸附研究主要采用间歇式静态吸附法,再生研究主要采用溶剂再生法。最后,指出了木质纤 维素基吸附剂的制备、吸附和再生过程中存在的问题及今后的发展方向。

关键词:木质纤维素;重金属;预处理;改性;微波加热;吸附;再生

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)12-2659-13 doi:10.11654/jaes.2019-1091

Research progress on preparation techniques of lignocellulose-based heavy metal adsorbents

DU Zhao-lin¹, CHEN Hong-an¹, AN Yi¹, GUO Xiao-yan²

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. The College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Lignocellulose-based adsorbents are widely used for heavy metal wastewater treatment due to their abundant availability, richness in natural resources, low cost, and renewability of raw materials. This study analyzed the composition and morphological structures of lignocellulose and summarized the preparation of lignocellulose-based adsorbents according to the up-to-date advances in pretreatment and chemical modification techniques. Meanwhile, the main factors that affected the preparation process were analyzed. Furthermore, characterization methods were adopted to reveal the adsorption mechanism. Adsorption and regeneration methods were then demonstrated in the study. The results indicated that reactive functional groups could be introduced to cellulose through chemical modification to enhance the adsorption capacity of lignocellulose for heavy metals. However, the cellulose was enclosed in a dense network which is composed of hemicellulose and lignin, and possesses high crystallinity; both of these lead to a poor chemical modification performance. Thus, it was necessary to conduct the pretreatment before chemical modification. In addition to physical, chemical, and biological methods, current pretreatment techniques included new methods such as microwave and ultrasound. Modification techniques mainly included monomer grafting and direct modification. Factors such as types and amounts of raw materials and reagent and reaction temperature and modes had a significant impact on the preparation process. The adsorption mechanism of lignocellulose-based adsorbents for heavy metals was mainly complexation and ion exchange. Current adsorption studies adopt mainly intermittent static adsorption methods and the solvent regeneration method was often used in the regeneration research. Finally, this study concluded existing problems of the preparation, adsorption, and regeneration of lignocellulose-based adsorbents, and suggestions were also made for future developments.

Keywords: lignocellulose; heavy metal; pretreatment; modification; microwave heating; adsorption; regeneration

收稿日期:2019-09-12 录用日期:2019-11-01

E-mail:carlcarl1988@163.com

作者简介:杜兆林(1988—),山东泰安人,博士,助理研究员,主要从事重金属污染治理及生物吸附材料的研发与应用研究。

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2018-jbkyywf-dzl)

Project supported : The Fundamental Research Funds for the Central Public Research Institutes (2018-jbkyywf-dzl)

近年来,工业化的快速发展和人口的急剧增加造 成了严重的水污染问题[1-3]。重金属作为水中典型的 可溶性污染物,具有高毒性、难生物降解性和环境危 害持久性等特点,治理难度相对较大,受到国内外研 究者的广泛关注。目前重金属废水的处理方法主 要包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、反渗透法、 电化学法和电渗析法等[5-7]。吸附法因其经济高效、 操作简便且可直接去除废水中的污染物,被认为是处 理重金属废水的优先选择^[8]。理想的吸附材料要满 足污染物去除效率高、原料易获得、制备速度快和价 格低廉等要求。木质纤维素因具有资源丰富、来源广 泛、价格低廉和可再生等优势,成为了目前重金属吸 附材料领域的研究热点³³。但是,天然木质纤维素对 重金属离子的吸附能力较差¹⁹¹,需要通过化学改性等 手段在其纤维素的活性位点(如羟基等)上引入一种 或多种对重金属离子具有很强吸附能力的活性官能 团,从而达到高效去除重金属的目的。

本文分析了木质纤维素的组成成分和形态结构,从 对重金属的吸附机理出发阐述了定向制备路线,系统总 结了木质纤维素现有的预处理及改性技术,分析了木质 纤维素基吸附剂的制备影响因素,介绍了该类吸附剂的 吸附和再生研究,最后为该类吸附剂的制备及其在重金 属废水处理中的应用研究提出了展望和建议。

1 木质纤维素

1.1 木质纤维素的类型与组分

木质纤维素是指富含纤维素的植物有机体,其化 学组成成分比较稳定,主要包括纤维素、半纤维素、 木质素、水分和其他成分(如果胶和灰分等)^[10]。木 质纤维素种类众多,大致可分为木材类纤维素、农业 废弃物纤维素、能源作物纤维素等^[10]。不同种类木 质纤维素的化学组成成分和化学官能团分别如表1 和表2所示。

由表1和表2可知,木质纤维素的成分大致相同, 主要是纤维素,其次是半纤维素和木质素。木质纤维 素具有相似的化学官能团,说明其具有相似的化学性 质,在1767~1735 cm⁻¹处有 C=O 双键伸缩振动峰,这 可能是因为木质纤维素的其他成分(如果胶等)含有 可结合重金属离子的羧基,使天然木质纤维素表现出 一定的吸附能力。但由表1可知,天然木质纤维素表现出 一定的吸附能力。但由表1可知,天然木质纤维素表 其他成分含量较少,加之本身孔隙结构不明显^[17],使其 对重金属离子的吸附能力通常较差^[18-19]。纤维素表面 具有丰富的羟基,可以与化学试剂发生酯化、醚化、卤

农业环境科学学报 第38卷第12期

化和氧化等化学反应,因此,目前多数研究基于这些化 学反应,把可高效结合重金属离子的活性官能团与纤 维素骨架连接,从而提高木质纤维素的吸附能力^[18]。

1.2 纤维素形态结构

木质纤维素的形态结构比较复杂,纤维素通常被 封闭在由半纤维素和木质素构成的致密网状结构内, 这严重阻碍了纤维素分子与化学试剂的反应^[3]。另 外,在纤维素链之间氢键和葡萄糖单元之间范德华力 的作用下,纤维素内部会形成结晶区域,这部分的分 子链排列比较整齐、有规则,具有更大的抗水解性;非 结晶区的分子链排列不整齐、较松弛,但其取向大致 与纤维素主轴平行,这部分称为无定形区^[26]。纤维素 无定形区越大结晶区越小,纤维素分子的结晶度越 低,暴露出来的游离羟基越多,在化学改性反应中的 可及度就越高^[27]。

因此,为提升木质纤维素的化学改性效果,需要 先对木质纤维素进行预处理,打破纤维素外部致密的 网状结构,同时降低纤维素的结晶度,使得更多的活 性官能团暴露出来,然后再对其进行化学改性。

2 木质纤维素基吸附剂的制备技术

2.1 木质纤维素基吸附剂制备技术路线图

本文基于国内外最新研究文献,归纳出木质纤维 素基吸附剂制备技术路线(图1):首先采用物理法、 化学法、生物法以及新兴技术中的某种技术或某几种 技术组合对木质纤维素进行预处理,提高纤维素分子 在化学改性反应中的可及度;然后通过化学改性技术 在纤维素上引入具有强吸附能力的大分子单体或活 性官能团,制备出木质纤维素基吸附剂。

2.2 预处理技术

2.2.1 常规技术

2.2.1.1 物理法

用于木质纤维素预处理的物理方法主要有机械 粉碎、蒸汽爆破和水浴加热等^[28]。

机械粉碎可以改变纤维素的结晶构造,减小粒径,在一定程度上降低纤维素、半纤维素和木质素之间的聚合度,常用的粉碎设备有球磨机、压缩球磨机、 双滚压碎机、流态动量研磨机和冷冻粉碎机等^[29]。蒸汽爆破也称为自动水解,是将木质纤维素在高压环境下采用蒸汽加热至160~260℃,并维持一段时间高压,使其在高温、高湿条件下发生热降解和半纤维素自催化作用。之后,突然释压喷放,产生二次蒸汽,体积猛增,在机械力作用下破坏木质纤维素的结 2019年12月

杜兆林,等:木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展

表1 不同类型的木质纤维素化学成分含量

Table 1 The contents of chemical components in different types of lignocellulose

| 种才 | Ś | 纤维素/% | 坐纤维素/% | 木质素/% | 水分/% | 其他成分/% | 南文 |
|----------|------|------------|---------------|--------|----------|-------------------|------------|
| Types | | Cellulosic | Hemicellulose | Lignin | Moisture | Other ingredients | References |
| 木材类纤维素 | 橡木 | 43 | 22 | 35 | | _ | [11] |
| | 云杉 | 47 | 22 | 29 | — | _ | [11] |
| | 杨木 | 35 | 17 | 26 | — | _ | [11] |
| | 松木屑 | 31.8 | 31.8 | 19.0 | 7.30 | <1 | [12] |
| 农业废弃物纤维素 | 棉花废料 | 80~95 | 5~20 | 0 | — | — | [11] |
| | 坚果壳 | 25~35 | 25~30 | 30~40 | — | _ | [11] |
| | 小麦秸秆 | 30~35 | 26~32 | 16~21 | — | — | [11] |
| | 水稻秸秆 | 31~39 | 19~25 | 16~25 | 12.0 | <1 | [13] |
| | 玉米秸秆 | 43.97 | 28.94 | 21.82 | 4.27 | 1 | [14] |
| | 玉米芯 | 40~45 | 28~35 | 15~17 | 9.7 | <1 | [11] |
| | 甘蔗渣 | 32~44 | 27~32 | 19~24 | 8.5 | <1 | [11] |
| 能源作物纤维素 | 亚麻 | 70~80 | 8~11 | 1~7 | 1~2 | <4 | [15] |
| | 苎麻 | 70~77 | 12~15 | 0.5~2 | 6~9 | <1 | [15] |
| | 大麻 | 55~67 | 20~25 | 6~10 | 10~13 | <2 | [15] |
| | 黄麻 | 58~63 | 20~22 | 12~15 | 10.0 | <1 | [16] |
| | 红麻 | 55.66 | 16.59 | 5.79 | 16.0 | <2 | [15] |
| | 竹 | 26~43 | 15~26 | 21~31 | 9.2 | <1 | [11] |

注:"一"表示参考文献中未明确列出对应成分的含量。

Note: "-" indicates that content data of corresponding components are not listed in references.

Table 2 Analysis of chemical functional groups in different types of lignocellulose

| 种类Types | | 主要吸口 | 收谱带和特征波数 Ma | ain absorption band a | nd characteristic wave n | umber/cm ⁻¹ | | 文献 References |
|---------|-----------|-------|-------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|---------------|---------------|
| 卢氏黑黄檀 | 3400 | 2900 | 1737 | 1640 | 1430 | 1373 | 897 | [20] |
| 杨木屑 | — | _ | 1735 | 1601 | 1499 | 1209 | 841 | [21] |
| 稻壳 | 3350 | 2900 | 1735 | 1650 | 1455 | 1370 | 830 | [22] |
| 水稻秸秆 | 3500~3570 | 3006 | 1767 | 1427~1462 | — | 1239 | 899 | [23] |
| 玉米秸秆 | 3430 | 2920 | — | 1645 | 1380 | 1040 | 900 | [24] |
| 竹 | 3414 | 2901 | 1639 | 1431 | 1385 | 1060 | 898 | [25] |
| 黄麻 | 3435 | 2900 | 1739 | 1430 | 1338 | 1244 | 896 | [21] |
| 吸收谱带 | -OH伸缩 | CH2伸缩 | C=O伸缩振动 | -CH2弯曲振动 | -OH弯曲振动 | C-O伸缩振动 | β −糖苷键 | |
| | 振动 | 振动 | (木质素和聚木糖) | (纤维素和木质素) | (纤维素和半纤维素) | (甲基和亚甲基) | 振动 | |

注:"一"表示参考文献中未列出该物质相应吸收谱带的波数。

Note: "-" indicates that wave number data of the corresponding absorption bands in materials are not listed in references.

构^[30-31]。蒸汽爆破对环境影响小、能耗低、适用于多 种类型的木质纤维素^[30],但是对软木的处理效果较 差^[32]。水浴加热是木质纤维素预处理常用的物理方 法,该方法虽然仅能去除部分水溶性物质(如可溶性 半纤维素、可溶性果酸等),但操作简单、成本低、对环 境友好,同时能使木质纤维素充分溶胀,其与化学法 联用,有利于化学试剂快速渗透到材料内部,从而进 一步去除非纤维素成分^[33]。

2.2.1.2 化学法

化学法是利用木质纤维素中不同成分对化学试 剂稳定性的差异,通过各种化学试剂的作用来破除 纤维素与半纤维素之间的氢键,同时皂化半纤维素 和木质素等其他组分内部分子之间的酯键,从而使 纤维素的无定型区域溶胀,提高纤维素在化学反应 中的可及度,增大木质纤维素的孔隙率^[34]。化学法 主要有碱液处理法、酸液处理法、有机溶剂处理法和



图1 木质纤维素基吸附剂制备技术路线图

Figure 1 Roadmap for preparation of lignocellulose-based adsorbent

均相溶解法等。

碱液处理法常与水浴加热法相结合,也称为高温 碱煮法^[35],但该方法存在化学试剂用量多、处理时间 较长等问题。酸液处理法通常采用硫酸作为催化剂, 加速木质纤维素的自水解^[36],但是酸液处理法反应条 件苛刻,使用强酸会腐蚀设备,对环境产生污染。有 机溶剂(如乙醇、甲醇、丙酮、乙二醇和苯酚等)处理法 也称为有机溶剂化过程,该方法具有选择性^[37],但也 存在如化学试剂用量多、对环境影响较大、难以兼顾 效率和纤维质量等诸多弊端。

均相溶解法是将木质纤维素溶解于N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)、离子溶液(如[AMIM]Cl、 [BMIM]Cl等)等溶剂中,分子间与分子内氢键均已断裂,伯羟基和仲羟基全部可及,有利于提高纤维素的反应性能。该方法中反应试剂在纤维素中的渗透速度均衡,且NMMO、离子溶液等溶剂可回收再利用,处理成本较低^[38]。

2.2.1.3 生物法

生物法主要是利用自然界或人工筛选的微生物 (如白腐真菌、细菌等)的代谢作用来分解木质纤维素 的非纤维素成分,其具有能耗低、条件温和、对环境友 好等优点^[29]。生物法具体可分为纯菌种法、酶解法和 自然沤解法三种。 纯菌种法是通过菌种分泌的果胶酶、木聚糖酶等 来分解非纤维素成分^[39]。酶解法以纯菌种法为基础, 在菌种生长的衰老期后提取酶,并将其配成溶液来脱 除非纤维素成分^[40]。纯菌种法和酶解法的预处理效 果比较稳定,对环境污染小,但是处理时间较长且菌 种筛选和培养的过程比较复杂。自然沤解法是将木 质纤维素浸没在河流、池塘等水体中,水中存在的某 些细菌通过摄取非纤维素成分中的营养物质进行繁 殖,并将其分解成小分子物质,进而脱除这些非纤维 素成分。该法实施简单,但处理时间长,且会污染水 体^[41]。

2.2.2 新兴技术

2.2.2.1 微波辐射

微波是一种波长范围为0.1~1000 mm,频率位于 300~300 000 MHz 的电磁波,是一种非电离辐射,直 接穿透木质纤维素颗粒,通过被加热颗粒内部偶极分 子高频往复运动,产生"内摩擦热"而使被加热颗粒温 度升高,形成从颗粒内部到外部的温度梯度^[42],进而 打破木质素与半纤维素等成分的外部封闭,使纤维素 暴露出来。与传统加热相比,微波加热具有加热速率 快、加热更均匀和热损失少等特点^[42-43]。另外,微波 加热与传统处理法(如碱液法等)的结合^[44],在木质纤 维素的预处理领域有着较好的应用前景。Ravindran

2019年12月 杜兆林,等:木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展

等^[45]研究了酿酒废谷物(BSG)的多种预处理方法(包括酸水解、有机溶解、蒸汽爆破、氨纤维爆破、氯化铁预处理和微波辅助碱处理等),发现微波辅助碱处理 是最有效的方法:在10 mL 0.5% NaOH(*m/V*)溶液中 采用功率为400 W的微波辐射1 min 后,BSG的还原 糖产量为228.78 mg·g⁻¹。

2.2.2.2 超声

超声波在 20~1000 kHz 范围内适用于化学处理, 其产生的物理和化学效应可以改变木质纤维素的表 面结构并产生可化学侵蚀木质纤维素的氧化自由 基^[32]。超声可以破坏木质素中的α-O-4和β-O-4 键,通过形成小的空化气泡分裂结构多糖和木质 素^[46]。超声处理范围广,但是振动能量较低^[32]。Subhedar等^[47]采用超声辅助碱处理花生壳、开心果壳和 椰子壳以脱除木质素,其中超声功率为100 W,持续 70 min,与常规碱处理相比,在超声辅助下的木质素 去除率提高约80%~100%。

2.2.2.3 电子束照射(EBI)

线性加速器产生加速的电子束照射木质纤维素, 通过产生自由基的方式诱导交联形成或断链,破坏木 质纤维素的表面结构,降低纤维素的结晶度和聚合 度^[32]。通常情况下,EBI需要与其他预处理技术(如蒸 汽爆破或碱处理)联合用于水解半纤维素和木质 素^[48]。Xiang等^[49]采用EBI辅助碱处理油蒿,发现木质 素去除率达21.8%,还原糖产量达156.3 mg·g⁻¹,比单 独碱处理后的木质素去除率提高了61%,还原糖产量 提高了11.4%。

2.3 化学改性技术

2.3.1 单体接枝

2.3.1.1 化学引发

化学引发的接枝可以通过自由基或离子聚合实现。在自由基聚合中,常用的引发剂有硝酸铈铵 (CAN)、过硫酸盐、偶氮二异丁腈(AIBN)和Fenton 试剂[Fe(Ⅱ)-H₂O₂]等;在离子聚合中,常用的引发剂 有路易斯碱液体中的碱金属悬浮液、有机金属化合 物和萘基钠等^[50]。化学引发法发展相对成熟,接枝 率较高。

Anirudhan等^[51]以过氧化苯甲酰为引发剂,将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝到二氧化钛致密化纤维素上,然后对其进行胺化和乙基化反应,成功地制备了乙基化胺化的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯致密化纤维素(Et-AMPGDC)。Et-AMPGDC对Cr(VI)的吸附平衡时间为1h,在温度为303.15 K和pH值为5.0的条

件下,对Cr(VI)的吸附容量高达123.76 mg·g⁻¹。 2.3.1.2 光化学引发

光接枝可以在有或无敏化剂的情况下实现:在无 敏化剂的机理中,来自入射紫外光的能量可以直接被 纤维素分子的发色团吸收,进入激发态,产生自由基, 然后与单体自由基反应形成接枝共聚物;在具有敏化 剂的机理中,来自入射紫外光的能量可以被敏化剂吸 收形成可扩散的自由基,然后从纤维素分子中提取氢 原子,产生接枝所需的自由基位点^[50]。相较于其他较 高能量源(如γ射线和电子束),光接枝所使用的光能 (如UV 光源)要求较低、易获得。且光接枝具有选择 性,产生的劣化聚合物材料较少。

Kubota 等^[52]使用光接枝技术将聚丙烯腈接枝到 纤维素表面,再通过偕胺肟化反应引入胺肟基团形成 胺肟化纤维素,整个改性过程反应时间约为1.5 h,其 对Cu(Ⅱ)的吸附平衡时间为24 h,在温度为313.15 K 和pH值为5.0的条件下,吸附容量为51 mg·g⁻¹。 2.3.1.3 高能引发

辐射诱导接枝主要有两种方式:一是同时照射, 即先将纤维素分子浸入到纯单体或单体溶液中,然后 对其进行照射,此方式可以通过降低辐射剂量或添加 抑制剂来抑制可能引发的副反应;二是预照射方法, 即在真空或惰性介质中照射纤维素分子以产生自由 基,随后在受控条件下与单体接触^[53]。也可以在空 气中照射纤维素分子以形成过氧基或过氧化氢基, 然后在高温下使过氧产物分解成自由基而引发接 枝,此过程称为过氧化或氢过氧化方法^[50]。高能辐 射诱导不需要引发剂、反应简单、灵活性较高,对最 终形成的聚合物还可以起到灭菌的作用^[54],但高能辐 射源(如γ射线、X射线和电子束等)成本较高^[50],政府 管理严格。

Abdel-Aal 等¹⁵⁵¹利用 γ射线辐射技术,使丙烯酸 与木浆发生接枝共聚反应(反应时间约为30min),形 成木浆接枝共聚物,其对重金属离子的吸附平衡时间 为72h,在温度为293.15 K和 pH 值为6.0的条件下, 共聚物对 Fe(III)、Cr(III)、Cd(II)和Pb(II)的吸附容 量分别为7、7、4 mg·g⁻¹和6 mg·g⁻¹。

2.3.2 直接改性

2.3.2.1 酯化反应

纤维素酯化反应是指纤维素的羟基与一种或多 种酸反应生成纤维素酯,通常采用的酸为有机酸或酸 酐等。Sun等^[56]用乙二醇二乙醚二胺四乙酸酐与苎麻 纤维发生酯化反应(反应时间为20h),通过引入羧基 提高了苎麻纤维素对 Cd(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)的吸附能力, 改性苎麻纤维在 25 min 内达到吸附平衡,在温度为 298 K和 pH 值为 5.5 的条件下对 Cu(Ⅱ)和 Pb(Ⅱ)的 吸附容量分别达到了 159.11 mg·g⁻¹和 273.78 mg·g⁻¹。 2.3.2.2 醚化反应

纤维素分子中脱水葡萄糖单元上的部分或全部 羟基在碱性条件下可以通过醚化反应被活性官能团 取代,形成纤维素醚^[57],常用的醚化剂有卤代物、环氧 化合物及烯类单体等。相较于直接醚化法,间接醚化 反应效果较好且更易控制,因此目前多采用间接醚化 法,即纤维素表面上的羟基首先通过环氧氯丙烷等活 化剂进行活化,再与醚化试剂进行反应^[44]。Saliba 等^[58]先通过醚化反应(反应时间1h)使锯屑的纤维素 分子接上腈基,再对这些腈基进行偕胺肟化反应(反 应时间2h)制得具有胺肟基团的锯屑,其对Cu(II) 的吸附平衡时间为10h,在温度为293.15 K和pH值 为5.0的条件下,吸附量为246 mg·g⁻¹。

2.3.2.3 氧化反应

氧化剂(如高碘酸盐、次氯酸盐等)对纤维素的氧 化作用主要有三点:(1)醛基被氧化成羧基;(2)伯醇 基被氧化成醛或羧基;(3)二醇基(2,3-二羟基)被氧 化成酮、醛或羧基。Maekawa等^[59]通过高碘酸盐氧化 纤维素制备二醛纤维素,使用温和酸化的亚氯酸钠将 其氧化至70%氧化水平,得到2,3-二羧基纤维素,其 对Ni(II)和Cu(II)的吸附容量分别为184 mg·g⁻¹和 236 mg·g⁻¹;利用高碘酸盐氧化法获得的二醛纤维素 合成纤维素——异羟肟酸衍生物,其对Cu(II)的吸 附容量为246 mg·g⁻¹。

2.4 木质纤维素基吸附剂制备影响因素

2.4.1 原材料种类的影响

由表1和表2可知,不同种类木质纤维素的同一种成分含量相差较大,这些差异会导致不同种类木质 纤维素具有不同种类、性质、数量和分布情况的活性 官能团,影响木质纤维素的预处理和化学改性反应, 进而影响木质纤维素基吸附剂对重金属离子的吸附 效果^[60-61]。

2.4.2 预处理反应条件的影响

2.4.2.1 非均相反应——高温(或微波)碱煮法

在非均相反应中,高温(或微波)碱煮法是木质纤 维素常用的预处理方法,其碱液浓度、预处理温度和 预处理时间等是主要的影响因素。杜兆林^[44]采用氢 氧化钠溶液在微波辅助下对黄麻进行预处理,并进一 步使用均苯四甲酸酐对其进行化学改性,结果表明:

农业环境科学学报 第38卷第12期

当碱液浓度从0增加到10%时,改性黄麻对Cu(Ⅱ) 的吸附量从5.06 mg·g⁻¹增加到40.23 mg·g⁻¹;当预处 理时间从2 min 延长到10 min时,改性黄麻对Cu(Ⅱ) 的吸附量从32.20 mg·g⁻¹增加到42.10 mg·g⁻¹;当温度 从65℃升高到90℃时,改性黄麻对Cu(Ⅱ)的吸附量 从23.20 mg·g⁻¹增加到43.10 mg·g⁻¹。这是因为增加 碱液浓度,提高了碱液的渗透效率,延长预处理时间, 使得纤维素分子与氢氧根离子充分接触,增大预处理 温度,使得氢氧根离子无规则运动加剧,进入黄麻内 部的几率增加,从而提高预处理效果。

2.4.2.2 均相反应

在均相反应中,木质纤维素的均相溶解多是发生 在离子液体中,其影响因素主要是加热温度和时间。 骆微等^[62]通过微波辐射加热技术辅助纤维素在离子液 体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)中进行均相溶 解,结果发现,在一定加热时间下,当加热温度由65℃ 升高至95℃时,纤维素在[BMIM]Cl中的溶解量由 0.7%增加至2.6%,这是由于温度升高,使得离子液体 中[BMIM]⁺和Cl⁻之间的作用力减小,从而Cl⁻与纤维素 结构-OH上的质子形成氢键,加速了纤维素的溶解; 在一定加热温度下,当加热时间由10 min延长至40 min时,纤维素在[BMIM]Cl中的溶解量由0.6%增加至 2.7%,这是由于时间的延长使得Cl⁻与纤维素结构-OH 上的质子的接触更加充分,加速了纤维素的溶解。

2.4.3 化学改性反应条件的影响

2.4.3.1 改性剂种类的影响

经过不同种类化学试剂改性后的木质纤维素通 常具有不同数量和种类的活性官能团,进而影响到木 质纤维基吸附剂对重金属离子的吸附性能。某种木 质纤维素在使用不同改性剂改性后对重金属离子的 吸附容量如表3所示。Aoki等^[63]分别使用2-巯基丁 二酸、半胱氨酸、α-硫代甘油和3-巯基丙酸对6-溴-6-脱氧纤维素进行化学改性,通过吸附研究发现,这 五种不同改性剂处理后的6-溴-6-脱氧纤维素对重 金属离子的吸附能力具有显著差异,如使用2-巯基 丁二酸和α-硫代甘油改性后的6-溴-6-脱氧纤维素 均是接枝羧基,但对Pb(Ⅱ)的吸附容量差异较大,分 别为105、6 mg·g⁻¹。

2.4.3.2 改性剂用量的影响

改性剂用量的增加,可以增加木质纤维素表面活 性位点周围改性剂分子的数量,提高纤维素表面的羟 基与改性剂分子之间的碰撞几率,从而促进化学改性 反应的进行。冯玉明^[64]使用环氧氯丙烷与黄麻进行 醚化反应,然后使用三乙烯四胺进一步与黄麻进行胺 化反应,结果表明,当醚化试剂环氧氯丙烷用量由0 增加至6 mL时,改性黄麻对Cu(II)的吸附量由 16.07 mg·g⁻¹增加至85.11 mg·g⁻¹;当胺化试剂三乙烯 四胺由0增加至6 mL,改性黄麻对Cu(II)的吸附量 由8.32 mg·g⁻¹增加至76.02 mg·g⁻¹。

2.4.3.3 反应温度的影响

升高反应温度可以加快木质纤维素表面活性位 点与改性剂的反应速率,有利于提高接枝反应效果。 郝林林^[65]以松木屑为基体,环氧氯丙烷为醚化剂,二 乙烯三胺为交联剂,采用醚化交联和铁氧化物沉积的 方法制备改性木屑吸附材料,实验发现,当醚化反应 温度由 30℃升高至90℃时,改性木屑对As(V)的去 除率由 25% 大幅提高至94.5%,这可能是因为温度的 升高使得改性剂分子的运动更加剧烈,提高了改性剂 分子与木屑纤维素表面活性位点的碰撞几率。 2.4.4 反应方式的影响

木质纤维素基吸附剂的制备(预处理和化学改

性)一般都不是在常温下进行,而是需要进行加热。 由于高能辐射受到政府的严格管控,且成本较高,因 此,目前文献中采用的加热方式主要是传统加热(如 水浴加热等)和微波加热。2.2.2.1已讲述微波加热比 传统加热在热效应方面的优势,事实上,在化学反应 过程中,微波还可能存在非热效应(如降低反应的活 化能等),从而加快了反应速率。杜兆林等^[67]采用微 波辅助制备羧基改性黄麻发现,与高温碱煮法相比, 在保证改性黄麻吸附效果相同的前提下,微波辅助 碱处理缩短了反应时间(缩短约70%),而且降低了 碱液质量分数(由20%降至16%)。另外,微波加热 下的初始接枝反应速率约为水浴加热下的18.6倍: 进一步探究原因发现,与水浴加热相比,微波加热提 高了反应的指前因子,增加了单位时间、单位体积内 黄麻表面活性位点与均苯四甲酸酐的碰撞次数,同 时微波的电磁场使反应物中电子转移的"方向性"更 好,增加了活化分子的数量,更容易发生有效碰撞, 表现出了表观活化能降低,从而促进了反应的快速

表3 不同改性剂处理后的某木质纤维素对重金属离子的吸附容量

Table 3 Adsorption capacity toward heavy metal ions on lignocellulose after different modification treatments

| | 改性剂 Chemical modifying agent | | | かんみ声 | 吸附剂 | | ᄪᇎᄰᆣᆕ | $q_{e'}$ mg·g ⁻¹ | | Langmuir模型 | | | 准二级动力学模型 | | | | |
|------------------------|------------------------------------|-------------------|-----|---------------------------------------|------------------------------------|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------------|---|---------|--------------------|---|
| 木质纤维素 Lignocellulos | | | рН | 初始依度 Initial concentration | 用量 Dosage/ g・L ⁻¹ | <i>T/</i> K | 吸附方式 Adsorptior type | | | $K_{I}/$ L·mg ⁻¹ | $q_{ m m}/$ mg•g ⁻¹ | R^2 | $q_{ m e}'/{ m mg}\cdot{ m g}^{-1}$ | $k_2/$ $g \cdot mg^{-1} \cdot$ min^{-1} | R^2 | - 文献 References | |
| 6-溴-6-脱氧 | 2-巯基 | 羧基 | 3.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | $Cu(\ {\rm I\hspace{-0.2em}I}\)$ | 36 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | [63] | |
| 纤维素 | 丁二酸 | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Pb(Ⅱ) | 105 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Ni(Ⅱ) | 0.93 | — | — | — | — | — | — | | |
| | 半胱氨酸 | 氨基 | 3.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Cu(∏) | 22 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | 羧基 | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Pb(Ⅱ) | 28 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Ni(Ⅱ) | 8 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | α-硫代 甘油 | 代 羟基 | 3.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Cu(∏) | 2 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Pb(Ⅱ) | 6 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Ni(Ⅱ) | 10 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | 3-巯基 羧基 丙酸 | 羧基 | 3.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Cu(∏) | 24 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | 丙酸 5 5 氨基 3 | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Pb(Ⅱ) | 20 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Ni(Ⅱ) | 1 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | 3.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Cu(∏) | 6 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| | | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Pb(Ⅱ) | 81 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | |
| | | | | | | 5.0 | $20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ | 3 | 313 | 批试验 | Ni(Ⅱ) | 5 | _ | _ | _ | _ | _ |
| 黄麻 | 均苯四 甲酸酐 | 羧基 | 6.0 | $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 1 | 298 | 批试验 | Cu(]]) | 43.98 | 0.360 | 44.84 | 0.999 9 | 44.44 | 0.018 | 0.999 9 | 9 [44] | |
| | 三乙烯 四胺 | 氨基 | 6.0 | $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 1 | 298 | 批试验 | Cu(∏) | 102 | 3.472 | 114.94 | 0.995 | 100.71 | 0.004 31 | 0.998 | [64] | |
| 松木屑 | 二乙烯 | 氨基 | 5.0 | $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 2 | 293 | 批试验 | As(V) | 42.30 | 0.41 | 43.70 | 0.994 | 38.90 | 0.054 | 0.993 | [65] | |
| | 三胺 | | 6.0 | $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 2 | 303 | 批试验 | Cr(VI) | 218.33 | 215.52 | 4.556 | 0.991 1 | 50.10 | 0.009 41 | 0.999 8 | 8 [66] | |

注:"一"表示参考文献中未列出相应内容。

Note: "--- " means that the corresponding content data are not listed in references.

农业环境科学学报 第38卷第12期

进行[44]。

3 木质纤维素基吸附剂的表征和吸附研究

3.1 木质纤维素基吸附剂的表征和吸附机理

如图2所示,木质纤维素基吸附剂对重金属离子 的吸附过程非常复杂,可能是多种吸附机理的组合, 如表面上和孔道内部的吸附、表面沉淀、扩散、离子交 换、络合和螯合等^[3,68]。

3.1.1 物理吸附

木质纤维素基吸附剂的物理吸附是范德华力和

空间相互作用的结果^[3],主要表现为表面上和孔道内部的吸附、表面沉淀、扩散等^[68]。扫描电子显微镜(SEM)用于检查微观结构和表面形态^[69],观察木质纤维素转化为木制纤维素基吸附剂的过程中由于化学处理而导致的材料形态的变化。木质纤维素基吸附剂的比表面积一般采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法检测;通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法可以检测吸附剂的孔径分布情况(表4)。通常情况下木质纤维素基吸附剂的比表面积越大,其物理吸附能力越强。Šćiban等^[70]通过BET表面积分析、BJH孔



图2 木质纤维素基吸附剂的吸附机理^[68]

Figure 2 Adsorption mechanism of lignocellulose-based adsorbents^[68]

表4 木质纤维素基吸附剂的特性^[3]

| - | | | | | | | |
|---|------------|--|----------------------------------|--------------|------------------|---|------------|
| | 吸附剂 | BET 比表面积 | 孔体积 | 孔径 | 重金属离子 | 吸附容量 | 文献 |
| | Absorbents | BET specific surface area/m ² \cdot g ⁻¹ | Pore volume/cm $^3 \cdot g^{-1}$ | Pore size/nm | Heavy metal ions | Adsorption capacity/mg ${}^{\scriptstyle \bullet}g^{^{-1}}$ | References |
| | 天然杨木锯末 | 1.50 | 0.009 1 | 1.93 | Cu(Ⅱ) | 2.54 | [70] |
| | | | | | Zn(]]) | 0.98 | |
| | NaOH改性杨木锯末 | 2.99 | 0.012 5 | 0.36 | Cu(II) | 6.93 | [70] |
| | | | | | Zn(]]) | 15.83 | |
| | 微晶纤维素 | 1.64 | 0.008 39 | 20.41 | _ | — | [71] |
| | 环氧氯丙烷纤维素 | 0.502 | 0.005 61 | 44.68 | Pb(Ⅱ) | 207.2 | [71] |
| | 硫酸纤维素 | 0.002 33 | 0.003 34 | 5 736.70 | Pb(Ⅱ) | 232.06 | [71] |

径和体积分析评价制备的吸附剂比表面性质,结果 表明,与未改性的杨木锯末相比,NaOH改性杨木锯 末的比表面积增大了99%,孔体积增大了37%,对 Cu(Ⅱ)的吸附容量提高了2.5~5倍,对Zn(Ⅱ)的吸附 容量提高了约15倍。

3.1.2 化学吸附

在木质纤维素基吸附剂对重金属离子的吸附过 程中起主要作用的是表面络合机理和离子交换机理。

木质纤维素基吸附剂表面上存在一种或多种活 性官能团,如羧基、羟基、醛基、磷酸、酯和巯基等,这 些官能团中的氧、硫、氮等原子均可以提供孤对电 子,在吸附剂表面与重金属离子形成螯合物或络合 物,从而吸附重金属离子。傅立叶变换红外光谱 (FTIR)分析技术利用分子能选择性吸收某些波长的 红外线,而引起分子中振动能级和转动能级的跃迁, 从而检测红外线被吸收的情况,得到木质纤维素基吸 附剂的红外光谱,进而了解反应前后化学官能团的变 化^[72]。Yu等^[73]研究了Cd(II)和Pb(II)在琥珀酸酐改 性的纤维素纳米晶体上的吸附机理,FTIR分析结果 表明,与羧基结合的Cd(II)或Pb(II)形成双齿桥接 或双齿螯合结构,而不是单齿结构,这表明羧基与重 金属离子形成了络合物。

木质纤维素基吸附剂与重金属离子的离子交换 机理是指吸附剂表面上的活性官能团释放出其他阳 离子产生空位,以结合重金属离子。杜兆林^[44]对原 麻、预处理黄麻和羧基改性黄麻进行了FTIR分析(图 3),结果表明,羧基改性黄麻成功接枝上了羧基,且原 态黄麻和羧基改性黄麻对Cu(Ⅱ)的吸附容量分别为 4.23、44 m²·g⁻¹,这说明羧基改性黄麻表面上的羧基结



a. 原料黄麻纤维, b. 预处理黄麻纤维, c. 羧基改性黄麻纤维 a.Raw jute fiber, b. Pretreated jute fiber, c. Carboxyl modified jute fiber

图 3 FTIR 光谱^[44] Figure 3 FTIR spectrum^[44]

- 合了更多的Cu(Ⅱ)。
- 3.2 木质纤维素基吸附剂的吸附研究

目前对木质纤维素基吸附剂的吸附研究,主要采 用间歇式静态吸附法,研究重金属离子溶液初始pH 值、吸附时间、吸附剂投加量、吸附剂粒径、吸附温度、 溶液初始浓度、共存离子等因素对吸附剂吸附性能的 影响,通过拟合热力学方程和动力学方程等来描述吸 附反应的特性,从而了解吸附平衡和动力学相关的基 本信息。但是,目前大多数实际工业废水吸附处理工 艺采用固定床吸附柱等连续流动的装置,因此,研究 木质纤维素基吸附剂的动态吸附性能具有更重要的 应用意义。在吸附柱实验中,通过改变柱体的进水流 速、床层高度及重金属离子的初始浓度等,绘制相关 的固定床穿透曲线,在此基础上,借助Thomas、Yoon-Nelson和BDST等模型获取吸附剂的动态吸附性能参 数^[74]。

4 木质纤维素基吸附剂的再生研究

吸附饱和后的木质纤维素基吸附剂可以通过再 生恢复其吸附能力^[75]。吸附剂的再生方法有很多,针 对重金属离子的主要是溶剂再生法。溶剂再生法是 利用解吸剂提供的阳离子(H⁺、Na⁺)通过离子交换的 方式,使吸附在吸附剂上的重金属离子解析至溶剂相 中^[3,76]。常用的解吸剂有氢氧化钠、盐酸、硫酸、硝酸、 乙二胺四乙酸(EDTA)等。表5总结了几种木质纤维 基吸附剂的再生参数。

5 结论与展望

木质纤维素作为基体制备吸附剂的优点主要是 原料成本低、对环境友好、可再生等,但目前对木质纤 维素基吸附剂的研究还存在一些不足之处,需要深入 探索。

(1)现有木质纤维素基吸附剂的制备(包括预处 理和改性)技术存在化学试剂用量多、处理时间长等 问题,严重限制了材料在重金属废水处理中的推广应 用,因此,建议后续研究以绿色、高效为核心,研发新 兴的预处理和改性技术。

(2)大多数实际工业废水吸附处理工艺采用固定 床吸附柱等连续流动的装置,但目前针对木质纤维素 基吸附剂对重金属离子的去除研究多采用间歇式静 态吸附法,而相关的固定床吸附研究较少,难以为其 在实际重金属废水处理工艺中的实际操作参数和去 除效果提供指导。因此,建议后续加强木质纤维素基

农业环境科学学报 第38卷第12期

| Table | e 5 Regeneration | parameters of | ngnocenulose-based absorbents | |
|-------------------|------------------|--|--|------------|
| 吸附剂 | 重金属离子 | 再生剂 | 再生效果 | 文献 |
| Absorbents | Heavy metal ions | Regenerants | Regeneration effect | References |
| 丙烯酸/丙烯酰胺改性纤维素 | Cu(II) | NH_3 8% (V/V) | 再生7次后,吸附率达90%以上 | [77] |
| 改性微纤化纤维素 | Ni(II) | 0.01 mol·L ⁻¹ HNO ₃ | 再生1次后,吸附容量达到原来的99.7%;再生4次后,再 生效率为24.48% | [78] |
| | Cd(II) | | 再生4次后,吸附容量未有明显损失 | |
| 羧基和胺基改性苎麻 | Pb(Ⅱ) | HCl+超声 | 再生10次后,吸附容量达到原来的90%以上 | [56] |
| 氨基官能化的磁性纤维素纳米复合材料 | Cr(M) | NaOH | 再生效率超过98%;再生5次后,吸附容量未有明显损失 | [79] |
| 酰胺基化纤维素 | Cu(II) | EDTA | 再生1次后,吸附容量未有明显损失 | [80] |
| | Cr(]]]) | | | |
| 羧基改性黄麻 | Cd(II) | EDTA-2Na | 再生后的吸附能力没有明显降低 | [81] |

表5 木质纤维素基吸附剂的再生参数 Table 5 Regeneration parameters of lignocellulose-based absorbent

吸附剂的固定床吸附工艺研究。

(3)现阶段木质纤维素基吸附剂的再生研究主要 采用酸碱作为解吸剂,解吸后的溶液若处理不当易引 发二次污染。因此,建议后续开展高效环保的解吸剂 及相关工艺的研究。

参考文献:

- Changmai M, Banerjee P, Nahar K, et al. A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co(II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies
 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1):246–257.
- [2] Sousa J C G, Ribeiro A R, Barbosa M O, et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 344:146–162.
- [3] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpää M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity[J]. *Water Research*, 2016, 91:156–173.
- [4] Fernandez-Lopez J A, Angosto J M, Roca M J, et al. Taguchi designbased enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke[J]. Sci of the Total Environ, 2018, 653:55-63.
- [5] Carolin C F, Kumar P S, Saravanan A, et al. 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.
- [6] Rodriguez O, Peralta-Hernandez J M, Goonetilleke A, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323:361–380.
- [7] Mojiri A, Ohashi A, Ozaki N, et al. Pollutant removal from synthetic aqueous solutions with a combined electrochemical oxidation and adsorption method[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2018, 15(7):1443–1450.
- [8] Magnacca G, Allera A, Montoneri E, et al. Novel magnetite nanoparticles coated with waste-sourced biobased substances as sustainable and

renewable adsorbing materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(6): 1518-1524.

[9] 王忆娟. 植物纤维性农业废弃物处理重金属废水的研究进展[J]. 化 学与生物工程, 2013, 30(9):5-7.

WANG Yi-juan. Research progress in application of fibrous agricultural wastes in heavy metal wastewater treatment[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2013, 30(9):5-7.

- [10] Kim J S, Lee Y Y, Kim T H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 199:42-48.
- [11] Rangabhashiyam S, Balasubramanian P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application: A review[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 128:405-423.
- [12] Luo G, Chandler D S, Anjos L C A, et al. Pyrolysis of whole wood chips and rods in a novel ablative reactor[J]. Fuel, 2017, 194: 229-238.
- [13] 赵蒙蒙,姜 曼,周祚万. 几种农作物秸秆的成分分析[J]. 材料导报, 2011, 25(8):122-125.
 ZHAO Meng-meng, JIANG Man, ZHOU Zuo-wan. The components analysis of several kinds of agricultural residues[J]. *Materials Review*, 2011, 25(8):122-125.
- [14] Huang Y F, Chiueh P T, Lo S L. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Sustainable Environment Research, 2016, 26(3):103-109.
- [15] 李洪波. 红麻不同部位纤维化学成分分析[J]. 山东纺织科技, 2011, 52(4):34-36.
 LI Hong-bo. Analysis on chemical composition of different part of red jute[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2011, 52(4):34-36.
- [16] Rombaldo C F, Lisboa A C, Mendez M O, et al. Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production[J]. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2014, 86(4):2137–2144.
- [17] 常爱香. 核桃壳基吸附材料的制备及应用研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2016.

CHANG Ai-xiang. Preparation and application of the walnut shell adsorption material[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.

2019年12月 杜兆林,等:木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展

- [18] Wang R, Shin C H, Park S, et al. Removal of lead (II) from aqueous stream by chemically enhanced kapok fiber adsorption[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 72(12):5221-5227.
- [19] Shukla S R, Pai R S. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(13):1430– 1438.
- [20] 张方达. 七种酸枝类木材的红外光谱与二维相关红外光谱研究
 [D]. 北京:中国林业科学研究院, 2014.
 ZHANG Fang-da. Study on FT-IR and Two-Dimensional correlation

IR spectra of seven *Dalbergia* species wood[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2014.

[21] 胡 奇.改性生物质材料对水中苯胺的吸附性能及去除工艺研究 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.

HU Qi. Study on adsorption behaviour and removal process with modified biomass for aniline in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

- [22] Chanda A K, Hazra A, Kumar M P, et al. Chemical treatments of rice husk filler and jute fiber for the use in green composites[J]. *Fibers & Polymers*, 2015, 16(4):902–910.
- [23] 沈其荣,徐 勇,杨 红,等.化学处理水稻秸秆水溶性有机物的 光谱特征研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(2):53-57.
 SHEN Qi-rong, XU Yong, YANG Hong, et al. Spectral analysis of dissolved organic matter derived from rice straw after chemical treatment [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(2):53-57.
- [24] 郑刘春.玉米秸秆及其纤维素的改性和吸附水体镉离子的机理研究[D].广州:华南理工大学,2011.

ZHENG Liu-chun. Studies on the modification of corn stalk (cellulose) and the mechanism of Cd($\rm I\!I$) adsorption[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2011.

[25] 唐人成,杨旭红,王华杰,等.纺织用天然竹纤维的结构和热性能
 [J]. 林产化学与工业,2004,24(1):43-47.
 TANG Ren-cheng, YANG Xu-hong, WANG Hua-jie, et al. Structure

and thermal behavior of natural bamboo fibers for textile purposes[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2004, 24(1):43–47.

[26] Calvo-Flores F G, Dobado J A, Isac-García J, et al. Lignin and lignans as renewable raw materials: Chemistry, technology and applications: Background and overview[M]. USA: Wiley, 2015:1-8.

[27] 胡秋龙, 熊兴耀, 谭 琳, 等 木质纤维素生物质预处理技术的研究 进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(10):1-7.
HU Qiu-long, XIONG Xing-yao, TAN Lin, et al. Advances in pretreatment technologies of lignocellulosic biomass[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(10):1-7.

- [28] Hendriks A T, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 99(1): 10-18.
- [29] 张晓旭, 陈复生, 辛 颖, 等. 纤维素预处理技术的研究进展[J]. 粮 食与油脂, 2018, 31(6):7-10.

ZHANG Xiao-xu, CHEN Fu-sheng, XIN Ying, et al. Research progress of cellulose pretreatment technology[J]. *Cereals & Oils*, 2018, 31 (6):7-10.

[30] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies

for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6):673–686.

- [31] 周 涛,陈万宝,孟庆翔,等.秸秆蒸汽爆破技术在畜牧生产中的应用研究进展[J].中国畜牧兽医,2016,43(9):2352-2357.
 ZHOU Tao, CHEN Wan-bao, MENG Qing-xiang, et al. Application of straw steam explosion technology in livestock production[J]. *China Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2016, 43(9):2352-2357.
- [32] Hassan S S, Williams G A, Jaiswal A K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technolo*gy, 2018, 262:310-318.
- [33] 付书玉, 俞建勇, 吴丽莉, 等. 黄麻纤维预处理工艺研究[J]. 纺织科 技进展, 2007, 29(6):82-84.

FU Shu-yu, YU Jian-yong, WU Li-li, et al. Study on the pretreatments of jute fiber[J]. *Progress in Textile Science & Technology*, 2007, 29(6):82-84.

- [34] Pinto M A, Chalivendra V B, Yong K K, et al. Evaluation of surface treatment and fabrication methods for jute fiber/epoxy laminar composites[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(2):310–317.
- [35] Kumar P, Barrett D M, Delwiche M J, et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(8): 3713-3729.
- [36] Wang Z J, Zhu J Y, Jr R S Z, et al. Ethanol production from poplar wood through enzymatic saccharification and fermentation by dilute acid and SPORL pretreatments[J]. Fuel, 2012, 95(1):606-614.
- [37] Pan X, Kadla J F, Ehara K, et al. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: Relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2006, 54(16):5806–5813.
- [38] 徐永建, 贾向娟, 钱 鑫, 等. 纤维素基吸附材料的研究进展[J]. 中国造纸学报 2016, 31(3):58-62.
 XU Yong-jian, JIA Xiang-juan, QIAN Xin, et al. Advanced progress in cellulose-based adsorption materials[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2016, 31(3):58-62.
- [39] Cardona C A, Quintero J A, Paz I C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives[J]. *Bioresource Technolo*gy, 2010, 101(13):4754-4766.
- [40] 吕晓静. 基于碱的木质纤维素预处理和酶解及相关机理研究[D]. 广州:暨南大学, 2018.

LÜ Xiao-jing. Alkali-based pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass and their related mechanisms[D]. Guangzhou: Jinan University, 2018.

[41] 孟 霞,齐 鲁.黄麻纤维脱胶方法及产品开发[J]. 针织工业,
 2011, 38(8):45-48.

MENG Xia, QI Lu. Jute fiber degumming method and product development[J]. *Knitting Industries*, 2011, 38(8):45-48.

- [42] Zhang Y, Chen P, Liu S, et al. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 230:143-151.
- [43] Hassan S S, Williams G A, Jaiswal A K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technolo-*

gy, 2018, 262:310-318.

[44] 杜兆林. 河流突发铜污染应急吸附技术研究及处置决策分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.

DU Zhao-lin. Study on adsorption technology for emergency treatment of sudden copper pollution in rivers and the decision analysis [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2016.

- [45] Ravindran R, Jaiswal S, Abughannam N, et al. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers' spent grain[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 248:272–279.
- [46] Kumar A K, Sharma S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: A review[J]. *Bioresources & Bioprocessing*, 2017, 4(1):7-26.
- [47] Subhedar P B, Ray P, Gogate P R. Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 40(Pt B):140-150.
- [48] Mante O D, Amidon T E, Stipanovic A, et al. Integration of biomass pretreatment with fast pyrolysis: An evaluation of electron beam (EB) irradiation and hot-water extraction (HWE)[J]. *Journal of Analytical* & Applied Pyrolysis, 2014, 110(7):44-54.
- [49] Xiang Y, Xiang Y, Wang L. Electron beam irradiation to enhance enzymatic saccharification of alkali soaked Artemisia ordosica used for production of biofuels[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(4):4093-4100.
- [50] Bhattacharya A, Misra B N. Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(8):767-814.
- [51] Anirudhan T S, Nima J, Divya P L. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279:441-449.
- [52] Kubota H, Suzuki S. Comparative examinations of reactivity of grafted celluloses prepared by u. v. – and ceric salt–initiated graftings[J]. *European Polymer Journal*, 1995, 31(8):701–704.
- [53] Desmet G, Takács E, Wojnárovits L, et al. Cellulose functionalization via high-energy irradiation-initiated grafting of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2011, 80(12):1358-1362.
- [54] Hemvichian K, Chanthawong A, Suwanmala P. Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2014, 103(5):167–171.
- [55] Abdel-Aal S E, Gad Y H, Dessouki A M. The use of wood pulp and radiation-modified starch in wastewater treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 99(5):2460-2469.
- [56] Sun Z, Liu Y, Huang Y, et al. Fast adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by EG-TA dianhydride (EGTAD) modified ramie fiber[J]. *Journal of Colloid* & Interface Science, 2014, 434(10):152–158.
- [57] Fox S C, Li B, Xu D, et al. Regioselective esterification and etherification of cellulose: A review[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(6):1956–

1972

- [58] Saliba R, Gauthier H, Gauthier R. Adsorption of heavy metal ions on virgin and chemically-modified lignocellulosic materials[J]. Adsorption Science & Technology, 2009, 23(4):313-322.
- [59] Maekawa E, Koshijima T. Properties of 2, 3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 29(7):2289-2297.
- [60] Basu M, Guha A K, Ray L. Biosorptive removal of lead by lentil husk [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3 (2): 1088–1095.
- [61] Basu M, Guha A K, Ray L. Adsorption behavior of cadmium on husk of lentil[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2017, 106:11– 22.
- [62] 骆 微, 李丽琴, 孙高穹, 等. 微波辅助离子液体法对纤维素的均 性相改研究[J]. 纤维素科学与技术, 2014, 22(4):13-17. LUO Wei, LI Li-qin, SUN Gao-qiong, et al. Homogeneous modification of cellulose by microwave assisted ionic liquid[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2014, 22(4):13-17.
- [63] Aoki N, Fukushima K, Kurakata H, et al. 6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, 42(3):223-233.
- [64] 冯玉明. 多胺改性黄麻吸附重金属铜离子材料的制备及性能研究
 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
 FENG Yu-ming. Preparation of polmine jute and its adsorption behavior of Cu(Ⅱ)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [65] 郝林林.改性生物质材料制备及对水中砷吸附性能与处理工艺研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017. HAO Lin-lin. Study on preparation of the modified biomass materials and the adsorption performance of arsenic and its treatment technology[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [66] 柳 琴.季铵化改性木屑吸附材料制备及去除水中Cr(\I)的性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014. LIU Qin. Preparation of quaternary ammonium modified sawdust and its adsorption performance of Cr(\I) in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [67] 杜兆林,郑 彤,王 鹏,等.微波辅助羧基改性黄麻吸附材料的制备工艺优化[J].哈尔滨工业大学学报,2017,49(2):54-61. DU Zhao-lin, ZHENG Tong, WANG Peng, et al. Optimization of the microwave-assisted preparation process for the carboxyl modified jute fiber adsorbent[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49 (2):54-61.
- [68] Umar F, Kozinski J A, Misbahul Ain K, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review of the recent literature[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(14):5043–5053.
- [69] Klemm D, Philpp B, Heinze T, et al. Comprehensive cellulose chemistry. Volume 2: Functionalization of cellulose[M]. USA: Wiley, 1998: 123-134.
- [70] Šćiban M, Klašnja M, Škrbić B. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2):266–271.
- [71] Gurung M, Adhikari B B, Gao X, et al. Sustainability in the metallur-

2019年12月 杜兆林,等:木质纤维素基重金属吸附剂的制备技术研究进展

gical industry: Chemically modified cellulose for selective biosorption of gold from mixtures of base metals in chloride media[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(20):8565–8576.

- [72] Mohit H, Arul Mozhi Selvan V. A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites[J]. *Composite Interfaces*, 2018, 25(5/6/7):629-667.
- [73] Yu X, Tong S, Ge M, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals[J]. *Journal of En*vironmental Sciences, 2013, 25(5):933-943.
- [74] Singh J, Ali A, Prakash V. Removal of lead (II) from synthetic and batteries wastewater using agricultural residues in batch/column mode
 [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2014, 11(6):1759–1770.
- [75] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(1):43– 74.
- [76] 白玉洁, 张爱丽, 周集体. 吸附剂再生技术的研究进展[J]. 辽宁化工, 2012, 41(1):21-24.
 BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti. Research process in regener-

ation technologies of sorbents[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2012, 41(1):21-24.

- [77] Zhao B X, Wang P, Zheng T, et al. Preparation and adsorption performance of a cellulosic-adsorbent resin for copper (II) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 99(6):2951-2956.
- [78] Hokkanen S, Repo E, Westholm L J, et al. Adsorption of Ni²⁺, Cd²⁺, PO₄³⁺ and NO₃⁻ from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252(5):64–74.
- [79] Sun X, Yang L, Li Q, et al. Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241 (1): 175–183.
- [80] Saliba R, Gauthier H, Gauthier R, et al. Adsorption of copper (II) and chromium (III) ions onto amidoximated cellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 75(13):1624–1631.
- [81] Du Z, Tong Z, Peng W, et al. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 201:41-49.