

TTAC 改性水稻秸秆处理染料废水的研究

周道晏¹, 赖 星¹, 万 学¹, 伍 钧^{1*}, 赵 旭¹, 孟晓霞², 赵 丹¹, 黄常红¹

(1.四川农业大学环境学院, 成都 611130; 2.四川省环境保护科学研究院, 成都 610041)

摘 要:为实现废弃秸秆资源化利用和应对染料废水污染问题,以水稻秸秆(RS)为原料,与十四烷基三甲基氯化铵(TTAC)反应制备阳离子改性秸秆(MRS)。首先考察了改性工艺对 MRS 脱色性能的影响,进而通过扫描电镜(SEM)和红外光谱(FT-IR)分析潜在的作用机制。结果表明,制备 MRS 的适宜工艺条件为:RS:TTAC 质量比为 1:2、搅拌速率为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度为 40°C 、pH 为 7.00。与 RS 相比,MRS 呈均匀有序的片状且存在较多缝隙,增加了其与染料的接触面积,有利于提高吸附性能。FT-IR 表明,改性处理将 RS 中大部分木质素和半纤维素脱除,并引入 $-\text{NH}^+$,加强了 MRS 与阴离子污染物的电荷中和作用。

关键词:水稻秸秆;十四烷基三甲基氯化铵;改性;染料废水

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)07-1392-06 doi:10.11654/jaes.2015.07.023

Treatment of Dye Wastewater by TTAC-modified Rice Straw

ZHOU Dao-yan¹, LAI Xing¹, WAN Xue¹, WU Jun^{1*}, ZHAO Xu¹, MENG Xiao-xia², ZHAO Dan¹, HUANG Chang-hong¹

(1.College of the Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China; 2.Sichuan Research Institute of Environmental Protection, Chengdu 610041, China)

Abstract: In recent years there has been an increasing interest in the use of crop residues for wastewater treatments. Here a new cationic adsorbent (MRS), was obtained from rice straw (RS) by modification with fourteen alkyl trimethyl ammonium chloride (TTAC), and was then examined its performance in decolorizing dye wastewater with batch experiments. The potential adsorption and decolorization mechanism of MRS were also investigated through SEM and FT-IR. Results indicated that the appropriate modification conditions were as follows: mass ratio (RS:TTAC) of 1:2, stirring rate of $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, temperature of 40°C , and pH=7.00. Compared with RS, MRS had an even and orderly structure with more empty gaps, leading to a greater contact area and thus improving adsorption performance of MRS. FT-IR proved that TTAC modification had removed most of the hemicelluloses and lignin from RS, and successfully introduced the $-\text{NH}^+$ group in MRS, enhancing adsorption of anionic pollutants by MRS.

Keywords: rice straw; TTAC; modification; dye wastewater

我国拥有丰富的秸秆资源,但仅有极少部分以饲料、能源等方式得到有效利用,多数被直接丢弃或焚烧,浪费资源的同时对环境造成严重污染^[1]。秸秆主要由纤维素、木质素和半纤维素构成,富含多种活性官能团,对其进行化学改性,可以提升相应的作用性能。目前,秸秆改性产物已在各类化工行业得到广泛运用,在环保领域中的研究和应用也日益增多,而将秸秆改性制备廉价的吸附剂是一大热点,但不同改性

条件下制得的改性秸秆对污染物的吸附性能亦不相同。张继义等^[2]利用氯化锌改性小麦秸秆制得一种生物碳质吸附剂,并发现氯化锌浓度、浸渍比、温度、改性时间对吸附剂的产率和吸附性能均有较大影响。因此,利用秸秆制备吸附剂时,应充分考虑改性条件。

染料是一类高毒性、难降解的复杂有机物,会对自然环境和人类健康产生极大危害^[3],寻求经济高效的染料废水处理技术一直是国内外学者的研究热点。在众多染料废水处理方法中,基于廉价废弃农业秸秆改性的吸附脱色法最为经济有效^[4]。王开峰等^[5]研究表明,在一定条件下天然水稻秸秆对活性艳红 X-3B 的吸附率可达 80%。水稻秸秆经柠檬酸酯化改性后,对亚甲蓝溶液的脱色去除率达 98%以上^[6]。冯立顺等^[7]研

收稿日期:2015-01-27

基金项目:四川省科技支撑项目(2014NZ0045);四川省环境保护厅重点项目(2011HB011)

作者简介:周道晏(1989—),女,重庆人,硕士研究生,从事废弃物资源化利用研究。E-mail:zdy01zdy@163.com

* 通信作者:伍 钧 E-mail:wuj1962@163.com

究发现,经纤维素酶处理的玉米秸秆对水中活性蓝 X-BR 的最大脱色率为 83.4%,脱色效果明显提高。

十四烷基三甲基氯化铵(TTAC)是一种阳离子表面活性剂,其水溶性大,易于在溶液中进行化学反应。目前,将其用于材料改性方面的研究鲜见报道。本研究采用 TTAC 对经过 NaOH 处理提纯的水稻秸秆(RS)纤维进行醚化改性制得新型阳离子型吸附剂,即改性水稻秸秆(MRS)。醚化过程向纤维素长链上引入阳离子基团,能加强其与阴离子污染物间的电中和作用,同时,新基团的引入可能使分子结构扩展^[8],增加其与污染物的接触位点和接触面积,从而提升 MRS 的吸附性能。因此,以 MRS 对铬黑 T(阴离子染料)和亚甲基蓝(阳离子染料)两种模拟染料废水的脱色率为考察指标,通过控制变量法探究制备条件各因素对改性材料的影响规律,联系实际选定制备 MRS 的适宜工艺条件,并结合扫描电镜(SEM)和红外光谱(IR)分析 MRS 脱色潜在作用机制。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

RS 粉碎过 20 目筛。NaOH、30% H_2O_2 、TTAC、铬黑 T、亚甲基蓝,均为分析纯。

台式离心机(Allegra64R,贝克曼库尔特商贸(中国)有限公司);多头磁力加热搅拌器(常州奥华仪器有限公司);可见光分光光度计(UNICO-WFJ7200,尤尼柯上海有限公司);扫描电镜(JSM-7500F,日本电子);傅里叶红外光谱仪(FTIR-650,天津港东);pH 计。

1.2 水稻秸秆改性

称取 10 g RS 于烧杯中,加入 NaOH 溶液和 H_2O_2 ,置于磁力搅拌器上搅拌反应 5~6 h 后过滤,用蒸馏水润洗滤渣至中性,60℃烘干。将预处理后的 RS 与一定量 TTAC 加入烧杯中混和,添加蒸馏水和 H_2O_2 ,调控反应条件,结束后抽滤,用蒸馏水润洗产物至中性,60℃烘干,即得 MRS。改性工艺要点如下:

在探讨 RS 和 TTAC 质量比时,固定搅拌速度、温度、时间和 pH 分别为 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、60℃、4 h 和 7.00,RS 和 TTAC 质量比为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3;在探讨搅拌速度时,固定 RS 和 TTAC 质量比、温度、时间和 pH 分别为 1:1、60℃、4 h 和 7.00,搅拌速度为 200、300、400、500、600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$;在探讨反应温度时,固定 RS 和 TTAC 质量比、搅拌速度、时间和 pH 分别为 1:1、300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、4 h 和 7.00,温度为 20、30、40、50、60℃;在探

讨反应时间时,固定 RS 和 TTAC 质量比、搅拌速度、温度、pH 分别为 1:1、300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、60℃和 7.00,时间为 2、3、4、5、6 h;在探讨反应体系 pH 时,固定 RS 和 TTAC 质量比、搅拌速度、温度和时间分别为 1:1、300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、60℃和 4 h,pH 为 3.00、5.00、7.00、9.00、11.00。

1.3 秸秆改性表征

采用扫描电镜和红外光谱技术对 RS 和 MRS 进行表征,对比分析两者形貌结构特征及表面官能团差异。

1.4 染料废水脱色处理方法

(1)改性工艺对 MRS 脱色性能的影响试验:分别取浓度为 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铬黑 T 和亚甲基蓝模拟染料废水各 500 mL 于若干烧杯中,控制 MRS 投加量 0.2 g、温度 20℃、搅拌速度 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、废水 pH=7.00、脱色时间 10 min,处理结束后于 20℃温度下以 8000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 8 min,取上清液测定吸光度,计算染料废水的脱色率。

(2)不同药剂对铬黑 T 的脱色比较试验:取浓度为 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铬黑 T 模拟染料废水 500 mL 于烧杯中,控制药剂投加量 0.6 g、温度 20℃、搅拌速度 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、废水 pH=7.00、脱色时间 15 min,处理结束后于 20℃温度下以 8000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 8 min,取上清液测定吸光度,计算染料废水的脱色率。

2 结果与讨论

2.1 改性工艺对 MRS 脱色性能的影响

2.1.1 RS 与 TTAC 质量比

RS 与 TTAC 不同质量比对 MRS 脱色性能的影响如图 1 所示。当质量比为 3:1~1:3 时,MRS 对铬黑 T 脱色率先增后减,在 1:2 时达最大,为 78.31%;而对亚

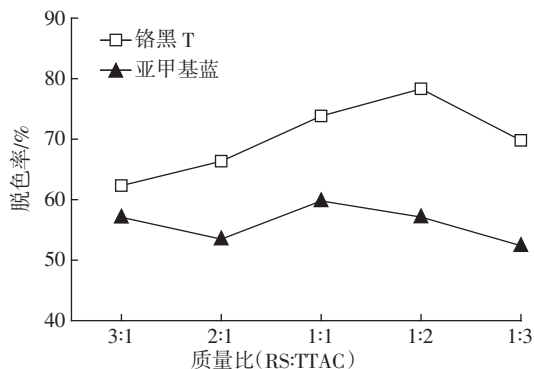


图 1 质量比(RS:TTAC)对 MRS 脱色性能的影响

Figure 1 Effect of mass ratios(RS:TTAC) on decolorizing performance of MRS

甲基蓝的脱色率影响较小,极差仅为 7.39%。在 RS:TTAC 质量比从 3:1 到 1:2 段,随着改性剂 TTAC 相对含量的不断增加,与秸秆纤维发生反应的有效官能团数量不断增加,促使改性反应更加充分,产物 MRS 上的阳离子基团随之增多,加强了其与铬黑 T 阴离子间的电中和作用。当 TTAC 相对含量超过一定值后,就会产生剩余 TTAC 原料,亦或发生副反应,导致 MRS 对染料的脱色性能下降。由于亚甲基蓝为阳离子染料,其与 MRS 无电中和作用,MRS 对亚甲基蓝的脱色效果受 TTAC 投加量的影响较小。综合考虑 MRS 对两种染料的脱色效果,应用中选取 RS 与 TTAC 质量比为 1:2 较合适。

2.1.2 搅拌速度

如图 2 所示,不同搅拌速度下制备的 MRS 对铬黑 T 和亚甲基蓝的脱色率存在波动性。总体而言,搅拌速度对 MRS 脱色性能影响较小,极差分别为 7.49% 和 2.78%。这是由于搅拌速度主要影响改性反应速率和反应均匀性,对反应程度的影响不大。搅拌太慢,可能引发均聚物的产生,降低 MRS 产率;搅拌太快消耗动力大,且可能致使已经反应完全的 MRS 结构遭破坏,降低其性能。当搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,MRS 对两种染料的脱色率均达最大。因此,制备 MRS 的最适搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

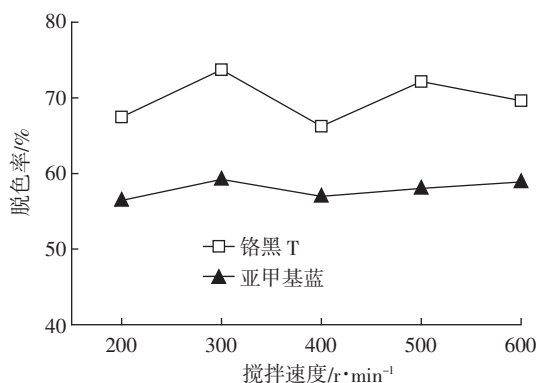


图 2 搅拌速度对 MRS 脱色性能的影响

Figure 2 Effect of stir rates on decolorizing performance of MRS

2.1.3 反应温度

图 3 为不同反应温度对 MRS 脱色性能的影响。随着反应温度的升高,MRS 对铬黑 T 的脱色率先增后减。30 °C 和 40 °C 两个点脱色率差别较小,且在 30 °C 时达到最大,为 88.26%;温度大于 40 °C,脱色率急剧下降,最低为 49.76%。相比之下,反应温度对亚甲基蓝的脱色率影响较小,在 20~40 °C 范围内,亚甲基蓝的脱色率从 47.49% 增至 59.44%。40 °C 后,随温度

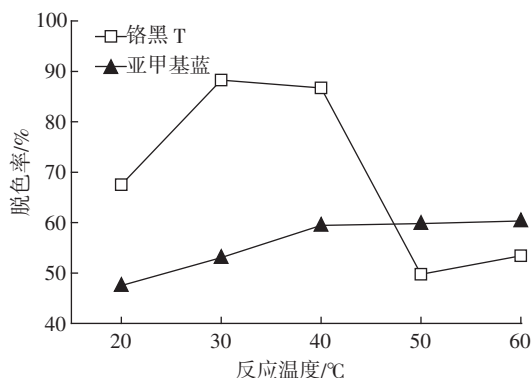


图 3 反应温度对 MRS 脱色性能的影响

Figure 3 Effect of temperature on decolorizing performance of MRS

的升高脱色率基本无变化,可能是由于改性反应是放热过程,温度升高,阻碍改性反应进程所致。因此,结合两种染料的脱色情况,制备 MRS 的温度宜控制在 40 °C 左右。

2.1.4 反应时间

反应时间对 MRS 脱色性能的影响如图 4 所示。随反应时间的延长,MRS 对铬黑 T 和亚甲基蓝的脱色率均先增后减,极差分别为 19.87% 和 21.80%。由于反应时间增加,秸秆纤维与 TTAC 接触的机会增多,使改性更充分;而达到完全反应后,继续增加反应时间,将有可能把已经生成的 MRS 结构破坏,亦或增加副反应的几率,导致 MRS 脱色能力下降。当反应时间为 2~5 h 时,MRS 对铬黑 T 的脱色率变化较小,在 5 h 时达最大,为 73.94%;当反应时间超过 5 h,脱色率急速下降。而 MRS 对亚甲基蓝的脱色率在 4 h 时达最大值,为 58.42%;4 h 后脱色率降低。因此,制备 MRS 的反应时间宜选 4 h。

2.1.5 反应体系 pH

如图 5 所示,随体系 pH 值的增加,MRS 对铬黑

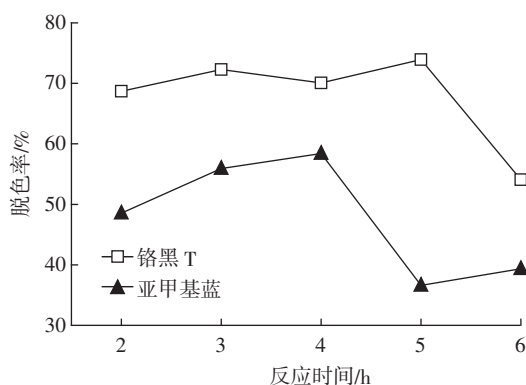


图 4 反应时间对 MRS 脱色性能的影响

Figure 4 Effect of reaction time on decolorizing performance of MRS

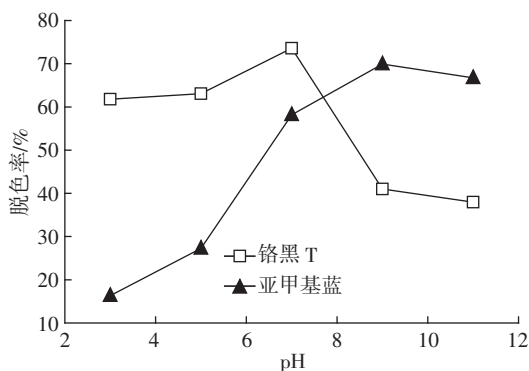


图 5 反应体系 pH 对 MRS 脱色性能的影响

Figure 5 Effect of pH on decolorizing performance of MRS

T 和亚甲基蓝的脱色率均先升后降。在 pH=7.00 时, 铬黑 T 脱色率达最大, 为 73.56%。pH 值继续增大, 脱色率逐渐下降。而亚甲基蓝脱色率在 pH 为 3.00~9.00 时迅速增大, 从 16.34% 增至 69.93%, 在 pH=9.00 时达最大。其原因可能是无论在酸性环境还是在碱性环境下都可能加强副反应, 抑制改性反应的进行, 使酸、碱条件下制备的 MRS 醚化程度不够, 引入的阳离子基团数量有限, 导致其对铬黑 T 的脱色效果与中性环境下制备的 MRS 相差较大, 同样可能由于副反应产物的存在极大影响 MRS 对亚甲基蓝的脱色效果。综合考虑, 在制备 MRS 时, 宜将 pH 控制在 7.00 左右。

综合分析制备条件可知, 各因素影响 MRS 对铬黑 T 和亚甲基蓝的脱色效果趋势具有一致性, 总体而言, MRS 对铬黑 T 的脱色效果优于亚甲基蓝, 说明 MRS 对染料的脱色性能可能因染料的性质而异。结合 MRS 对两种染料的脱色效果以及实际操作中的简便、经济性, 选定制备 MRS 的适宜工艺为: RS:TTAC 质量比为 1:2、搅拌速度为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度为 40°C 、反应时间为 3 h、pH 为 7.00。

2.2 RS 和 MRS 的电镜分析

图 6 为 RS 和 MRS 在不同放大倍数下的扫描电镜照片, 其中(a)、(b)、(c)、(d)分别为 RS-1000、RS-5000、MRS-1000 和 MRS-5000(字母后面的数字表示放大倍数)。由图可见, RS 表面粗糙、凹凸不平且结构较密实; 而 MRS 表面整齐、均匀, 呈有序的片状层叠, 存在较多空洞缝隙结构。这可能因 RS 主要由纤维素、木质素、半纤维素相互紧密缠绕而成, 具有一定的刚度^[9]。研究表明^[10-11], 碱预处理能有效溶解秸秆中木质素和半纤维素。而加入 H_2O_2 , 能与木质素侧链上的羰基、双键反应, 加速木质素分离^[12]。同时碱液中金属离子与外围水分子间

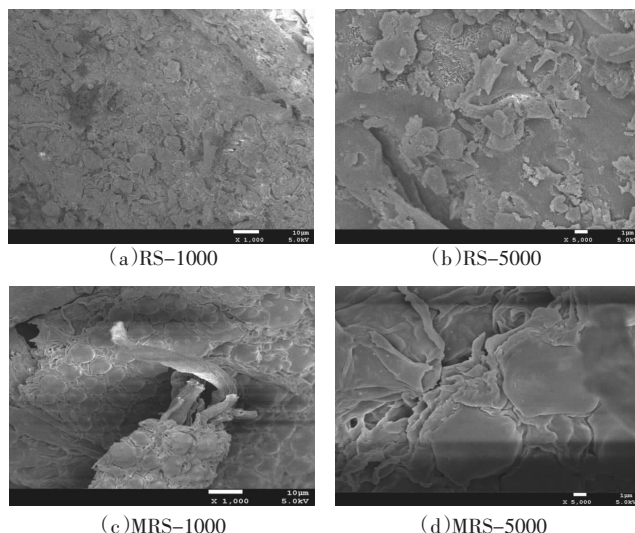


图 6 两种样品的 SEM 照片

Figure 6 SEM images of samples

引力作用形成“水合离子”打开纤维素的结晶区^[12], 增加其反应活性。由此可知, RS 经碱预处理能去掉大部分木质素和半纤维素, 其剩余部分经 TTAC 改性后, 将阳离子单体接枝到纤维素分子长链上。MRS 中仅存一种大分子纤维素醚, 所以结构较均匀有序。另外, MRS 的大块片状重叠结构可能是由于改性后生成纤维素醚, 纤维素支链分子量增加, 致使大分子支链部分体积的增大而形成的。总之, MRS 整齐均匀、大块的片状交叉层叠, 具有许多空洞缝隙结构, 这增加了表面积, 更有利于其对污染物的吸附。

2.3 RS 和 MRS 的红外光谱分析

图 7 为 RS 和 MRS 的红外光谱图, 不同波数所对应的官能团见表 1。2919、1423 cm^{-1} 为纤维素的特征峰, MRS 和 RS 在这两处均具有明显吸收峰, 说明 MRS 和 RS 中都存在纤维素。MRS 在 1028、1321 cm^{-1}

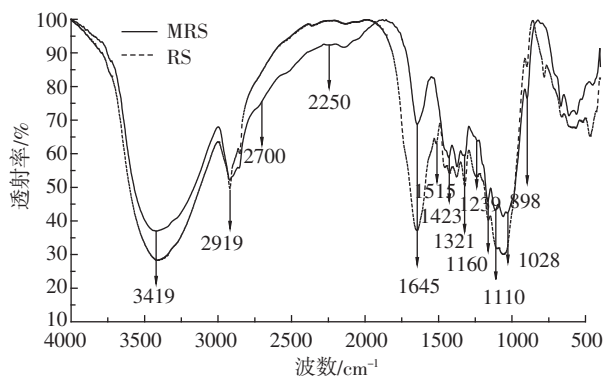


图 7 RS 和 MRS 红外光谱图

Figure 7 IR spectrum of RS and MRS

表1 红外光谱图中各吸收峰的归属

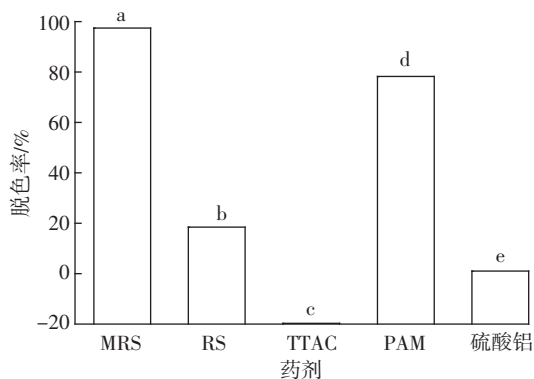
Table 1 Peaks and functional groups of FTIR curves

波数 Wave number/cm ⁻¹	官能团 Functional group	文献 Reference
3419	纤维素中-OH的伸缩振动	[14]
2919	-CH ₂ 、-CH ₃ 的C-H不对称伸缩振动	[15]
2700~2250	-NH ⁺ 特征峰谱带	[14, 16]
1645	吸水弯曲震动特征峰, 主要羟基的C-O-C拉伸震动	[14]
1515	紫丁香型、愈创木基型醛基中C=C骨架振动吸收	[10]
1423	-CH ₂ 的弯曲震动	[17]
1321	紫丁香型、缩聚型愈创木基型苯环骨架振动吸收峰	[18]
1239	有机硅化合物中的Si-C伸缩振动	[13]
1160	纤维素中醚键的C-O-C不对称伸缩振动	[19]
1110	无机SiO ₂ 的Si-O伸缩振动	[19]
1031	半纤维、木质素中C=O振动	[18]
1028	纤维、半纤维、木质素中的伯醇峰	[10]
898	葡萄糖吡喃环振动	[20-21]

两处的吸收峰明显弱于RS,且在1515 cm⁻¹处峰消失,而在899 cm⁻¹处的峰强度增加,表明预处理去除了秸秆中大部分木质素和半纤维素,MRS中纤维素结构得到凸显^[20-21]。MRS在1239 cm⁻¹处的吸收峰强度减小,而在1110 cm⁻¹处多出一个吸收峰,说明改性处理将原秸秆中主要以有机化合物形态存在的硅部分转变为无机硅氧化物^[13]。在3419 cm⁻¹处,MRS的吸收峰强度相对较弱,而在1160 cm⁻¹处多出一个特征峰,表明RS中纤维素上的部分羟基与TTAC发生了醚化反应,致使RS中羟基减少,MRS中醚键生成。此外,MRS在2700~2250 cm⁻¹范围内多出一些小吸收峰,且此范围内的峰值均较RS小,说明醚化反应向MRS中成功引入阳离子基团-NH⁺^[14,16]。TTAC接枝到秸秆纤维素长链上,致使分子量增大,更有利于与污染物的吸附架桥作用,从而脱除污染物。另外,阳离子基团的引入能加强MRS与阴离子污染物的电荷中和作用,所以MRS对铬黑T(阴离子染料)的脱色率整体上高于亚甲基蓝(阳离子染料)。

2.4 不同药剂对铬黑T的脱色比较试验

图8为MRS、RS、TTAC、聚丙烯酰胺(PAM)和硫酸铝对铬黑T染料废水的脱色效果对比。由图8可知,MRS对铬黑T的脱色效果显著好于RS以及其他常用脱色药剂,其中MRS对铬黑T的脱色率为97.47%,比RS和PAM分别高79.04%和19.22%,而TTAC和硫酸铝对铬黑T基本无脱色效果。此外,由RS和MRS对染料的脱色效果可知,天然材料RS对染料具有一定的脱色效果,经改性后脱色性能得到很大提升,且优于传统脱色剂,说明秸秆改性并应用于



图中不同小写字母表示各处理间差异显著($P<0.05$)
Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$) between different treatments

图8 不同药剂对铬黑T染料的脱色效果比较

Figure 8 Effect of different reagents on decolorization rates of Eriochrome black T

染料废水处理是可行且实用的。

3 结论

(1)改性制备MRS的适宜工艺条件:RS:TTAC质量比为1:2、搅拌速率为400 r·min⁻¹、反应温度为40℃、反应时间为3 h、pH为7.00。

(2)RS与MRS形貌结构特征完全不同,所含官能团的种类和数量也存在较大差异。MRS呈均匀片状交叉层叠的多孔隙结构,有利于对污染物的吸附。改性处理去除了秸秆中大部分木质素和半纤维素,并成功引入阳离子基团-NH⁺,增强了MRS对阴离子污染物的去除能力。

(3)MRS对铬黑T染料具有优良的脱色效果,脱

色率比RS和PAM分别高79.04%和19.22%,证明改性处理显著提高了秸秆的脱色性能且较常规脱色剂效果好。

参考文献:

- [1] Bao J C, Yu J H, Feng Z, et al. Situation of distribution and utilization of crop straw resources in seven western provinces, China[J]. *The Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(1):181-187.
- [2] 张继义, 徐春梅, 李金涛, 等. 氯化锌法改性小麦秸秆制备生物碳质吸附剂及其对磷酸根的吸附效果[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 987-991.
- ZHANG Ji-yi, XU Chun-mei, LI Jin-tao, et al. Biomass adsorbents prepared from wheat straw by chemical modification with zinc chloride and its adsorption of phosphate[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(3):987-991.
- [3] 矫娜, 王东升, 段晋明, 等. 改性硅藻土对三种有机染料的吸附作用研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6):1364-1369.
- JIAO Na, WANG Dong-sheng, DUAN Jin-ming, et al. Adsorption of three organic dyes on modified diatomite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1364-1369.
- [4] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3):70-80.
- [5] 王开峰, 彭娜, 涂常青, 等. 非活体生物质对水中活性艳红X-3B的吸附研究[J]. *环境工程学报*, 2010(2):309-314.
- WANG Kai-feng, PENG Na, TU Chang-qing, et al. Study on adsorption of reactive brilliant red X-3B in water by non-living biomass materials [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010(2):309-314.
- [6] 靳友彬, 胡云, 孙进, 等. 羧基稻草阳离子吸附剂的制备及其去除水溶液中亚甲蓝的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(12):1987-1993.
- JIN You-bin, HU Yun, SUN Jin, et al. Preparation and utilization of rice straw cationic sorbent bearing carboxyl groups for removal of methylene blue from aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(12):1987-1993.
- [7] 冯立顺, 李春辉, 刘洪燕, 等. 纤维素酶处理玉米秸秆对染料的吸附[J]. *化工环保*, 2011, 31(4):365-368.
- FENG Li-shun, LI Chun-hui, LIU Hong-yan, et al. Adsorption of dye on cellulase-treated corn straw[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2011, 31(4):365-368.
- [8] 郝红英, 邵自强, 何孟常. 植物秸秆纤维素物理化学改性及其吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(3):1138-1141.
- HE hong-ying, SHAO Zi-qiang, HE Meng-chang, et al. Physical and chemical modifications of corn-straw cellulose and its adsorption mechanisms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(3):1138-1141.
- [9] 李海江, 阚晓伟, 姜子闻, 等. 秸秆材料的改性及其在水处理中的应用研究[J]. *高分子通报*, 2011, 2(2):21-27.
- LI Hai-jiang, KAN Xiao-wei, JIANG Zi-wen, et al. research on modification of straw material and its application in water treatment[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 2(2):21-27.
- [10] 罗冬, 谢翼飞, 谭周亮, 等. NaOH改性玉米秸秆对石油类污染物的吸附研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(1):28-32.
- LUO Dong, XIE Yi-fei, TAN Zhou-liang, et al. Optimization of NaOH modified corn stalk and its adsorption of petroleum pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1):28-32.
- [11] 陈广银, 郑正, 罗艳, 等. 碱处理对秸秆厌氧消化的影响[J]. *环境科学*, 2010, 31(9):2208-2213.
- CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, LUO Yan, et al. Effect of alkaline treatment on anaerobic digestion of rice straw[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(9):2208-2213.
- [12] 刘澜. 改性稻秆吸附剂表征及处理亚甲基蓝溶液的吸附性能研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011:19-21.
- LIU Lan. Study of modified straw adsorbent characterization and adsorption performance of dealing with methylene blue solution[D]. Chongqing:Chongqing University, 2011:19-21.
- [13] 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):211-215.
- SHEN Qi-rong, XU Yong, YANG Hong, et al. Research of spectral characteristics of water soluble organic matter in the chemical processing of rice straw[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(2):211-215.
- [14] Zheng L C, Dang Z, Yi X Y, et al. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3):650-656.
- [15] He Y D, Zhai Y B, Li C T, et al. The fate of Cu, Zn, Pb and Cd during the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures[J]. *Environmental Technology*, 2010, 31(5):567-574.
- [16] 张正奇. 分析化学[M]. 二版. 北京:科学出版社, 2006:283-287.
- ZHANG Zheng-qi. Analytical chemistry[M]. Second edition. Beijing: Science Press, 2006:283-287.
- [17] Shao L M, Ma Z H, Zhang H, et al. Bio-drying and size sorting of municipal solid waste with high water content for improving energy recovery[J]. *Waste Management*, 2010, 30(7):1165-1170.
- [18] 董立斌. 木素基碳纤维制备工艺及木素结构对其影响的研究[D]. 济南:齐鲁工业大学, 2013:29-32.
- DONG Li-bin. The research of production process of lignin based carbon fiber and influence of lignin structure[D]. Jinan:Qilu University of Technology, 2013:29-32.
- [19] 吴文清, 黄少斌, 张瑞峰, 等. 一种新型改性吸附剂对水中痕量磷的吸附特征[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(11):1991-1998.
- WU Wen-qing, HUANG Shao-bin, ZHANG Rui-feng, et al. Adsorptive characteristics of trace phosphorus in water on a new adsorption[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(11):1991-1998.
- [20] Cao W, Dang Z, Zhou X Q, et al. Removal of sulphate from aqueous solution using modified rice straw: Preparation, characterization and adsorption performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(3):571-577.
- [21] 张思文, 党志, 彭丹, 等. H₂O₂/NaOH改性玉米秸秆制备石油吸附剂的实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11):2384-2388.
- ZHANG Si-wen, DANG Zhi, PENG Dan, et al. Modification of corn stalk by H₂O₂/NaOH for producing oil adsorbent[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2384-2388.