

# 端氨基蔗渣纤维素对水中重金属离子微污染吸附的研究进展

夏璐<sup>1,2\*</sup>, 张博涵<sup>1</sup>, 龚铸<sup>1</sup>, 邓启敏<sup>1</sup>

(1. 广西民族大学化学化工学院, 南宁 530006; 2. 广西林产化学与工程自治区重点实验室, 南宁 530006)

**摘要:** 在重金属污染日益严重的今天, 重金属污染的治理已经越来越受到广泛的关注。纤维素分子含有大量的羟基, 但天然纤维素吸附能力并不好, 通过化学改性后可成为性能良好的吸附剂。纤维素无污染、易生物降解、且来源广泛价格低廉, 对其研究已成为该领域的热点, 并已被广泛应用于重金属污染治理领域。超支化聚合物大分子作为一类制备工艺并不繁琐且容易得到树状高分子聚合物, 其最大特点就是准球形的分子结构及末端官能团的可控性, 其研究愈加受到关注。本文在文献综述的基础上, 提出合成一种含有端氨基超支化化合物的蔗渣改性重金属吸附剂的可行性技术设想。

**关键词:** 重金属离子; 吸附; 蔗渣纤维素; 端氨基超支化; 改性

## Research progress on preparation of amino-terminated hyperbranched polymer graft bagasse cellulose and on its adsorption properties of heavy metal ions

XIA Lu<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Bo-Han<sup>1</sup>, GONG Zhu<sup>1</sup>, DENG Qi-Min<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;  
2. Key Laboratory of Development & Application of Forest Chemicals of Guangxi, Nanning 530006, China)

**ABSTRACT:** On account of the pollution problems caused by heavy metals becoming more and more serious, the technology of heavy metal treatment has received more and more attentions in nowadays. As an effective adsorbent, cellulosic materials were largely developed on industrial purpose being abundant in hydroxyl groups, but the adsorption ability of natural cellulose was still unsatisfactory for its large numbers of internal and interactive hydrogen bonds. Therefore, some modifications should be taken on the surface of cellulose molecular. Because of its unique properties of non-polluting, easily degradable, facile available, and low-cost, modified cellulose as heavy metal absorbent has already been intensively applied in separating and extracting of heavy metal ions from aqueous solution in this decade. Known as a type of dendritic polymers, the preparation processes of hyperbranched polymers are simple, and its torispherical molecular structure and terminal functional groups are controllable. Hence, the technology and development of these hyperbranched polymers are becoming more and more popular to current researchers. This paper reviewed the progress and proposed a

基金项目: 国家自然科学基金项目(41461092, 41061044)、广西自然科学基金项目(2012GXNSFAA053017)

**Fund:** Supported by the National Science Foundation of China (41461092, 41061044) and the Guangxi Natural Science Foundation (2012GXNSFAA053017)

\*通讯作者: 夏璐, 博士, 教授, 主要研究方向为水体中重金属污染物的归趋、转化及动力学。E-mail: xialugx@163.com

\*Corresponding author: XIA Lu, Professor, Ph.D, School of Chemistry and Chemical Engineering, No.188 Daxuedong Road, Nanning 530006, China. E-mail: xialugx@163.com

feasible idea on synthesis of a containing amino terminated hyperbranched polymer structure of bagasse modification of heavy metal adsorbent.

**KEY WORDS:** heavy metal ions; adsorption; bagasse cellulose; amino-termination; hyperbranch

## 1 引言

由于水体中残存的重金属离子的微污染具有可持久性,对环境的危害很大。重金属离子可通过食物链作用最终进入人体,给健康造成极大的危害。开展对环境无污染的药剂、无毒无害的新型水处理试剂的开发与应用等研究是目前重金属污染治理的一个研究热点。

纤维素吸附剂是 20 世纪 60 年代发展起来的具有重要工业用途的吸附剂。近几年,研究人员开始用改性的天然高分子纤维素作为吸附材料分离和提取废水中的重金属离子。与一般方法相比,纤维素无污染、易生物降解,且来源广泛价格低廉。

## 2 超支化高分子的研究进展

21 世纪初,国内外一些学者引发了对树枝状和超支化聚合物的研究兴趣。超支化聚合物以新奇的结构、独特的性能和潜在的应用前景,受到了广大研究者的重视与青睐,被视为 21 世纪聚合物科学发展的重要方向,并已在农药、医药、液晶、功能材料、生命科学、化妆品、涂料、油漆等领域被广泛研究及应用。

### 2.1 超支化聚合物

作为树枝状分子现成的替代品,超支化聚合物具有十分重要的作用。前者的制备过程一般都需要多步合成,而超支化合物有时可以通过一步法得到<sup>[1,2]</sup>。然而,要想得到超支化度为 100%的超支化聚合物并使其具有树枝状分子的特性,只能通过合成后的修饰或是采用一些特殊性能的单体<sup>[3-5]</sup>。

在分子结构方面,超支化高聚物分子具有高度支化的结构特征以及三维空腔的立体结构特性<sup>[6]</sup>。在物理化学性质方面,作为聚合物,它具有低粘度、良好的溶解性而且其末端通常是一些化学性质活泼的官能团的特点,这就可以利用分子设计的思想,通过相应的物理或化学手段对其

加以改性:在聚合物分子中引入相应的功能基团,从而使得聚合物获得了期望的性能。

超支化聚合物大分子作为一类制备工艺并不繁琐且较易得到的树状高分子聚合物,最大的突出特点就是其准球形的分子结构及其末端官能团的可控性,即对于超支化聚合物的末端基团的类型与数量都可以人为地设计与控制。

### 2.2 超支化聚合物的研究方法

现在比较普遍且常用的制备超支化合物的方法依据其合成过程的不同主要分为“收敛法”及“发散法”两种。王学川等<sup>[7]</sup>以三羟甲基丙烷作为超支分子的内核(见图 1),首先通过“准一步法”将丙烯酸甲酯与二乙醇胺以一定比例混合制得超支化聚(胺-酯)(HPAE),再用乙醛酸与 HPAE 经催化接枝,合成出末端带有醛基的端醛基超支化聚合物(见图 2)。

强涛涛等<sup>[8]</sup>将二乙醇胺和丁二酸酐合成的 AB<sub>2</sub> 型的单体与三羟甲基丙烷在一定条件下催化酯化合成出三代端羟基超支化聚(胺-酯),最后用棕榈酰氯改性制得超支化聚(胺-酯)化合物,作为一种优良的超支化表面活性剂。2012 年首先合成端羧基超支化聚合物,再将其与 Al<sup>3+</sup>络合,制得一种新型的无铬鞣剂<sup>[9]</sup>。

任龙芳等<sup>[10]</sup>以丁二酸酐和二乙烯三胺为原料,合成一种端氨基超支化合物 NH<sub>2</sub>-HBP,然后以戊二醛为交联剂,将 NH<sub>2</sub>-HBP 接枝在合成革基布上,制得端氨基超支改性革基布。经过其工作小组的研究表明,改性基布的吸水性、透水汽性等相关指标也有明显改善。

### 2.3 端氨基超支化高分子聚合物

由于伯氨基、吡啶类化合物等氨基类化合物中的氮原子拥有孤对电子(尤其是伯氨基的氮原子),使其具有较强的供电子能力,可以有效地螯合吸附水中的金属阳离子达到净化水质的目的。同时,也具有优良的吸附水中有害阴离子的特性。

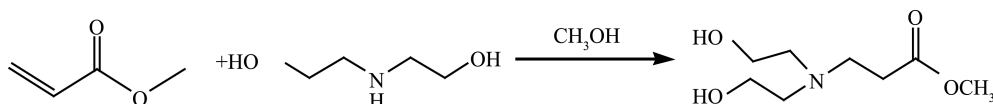


图 1 单体的合成

Fig. 1 The synthesis process of monomer

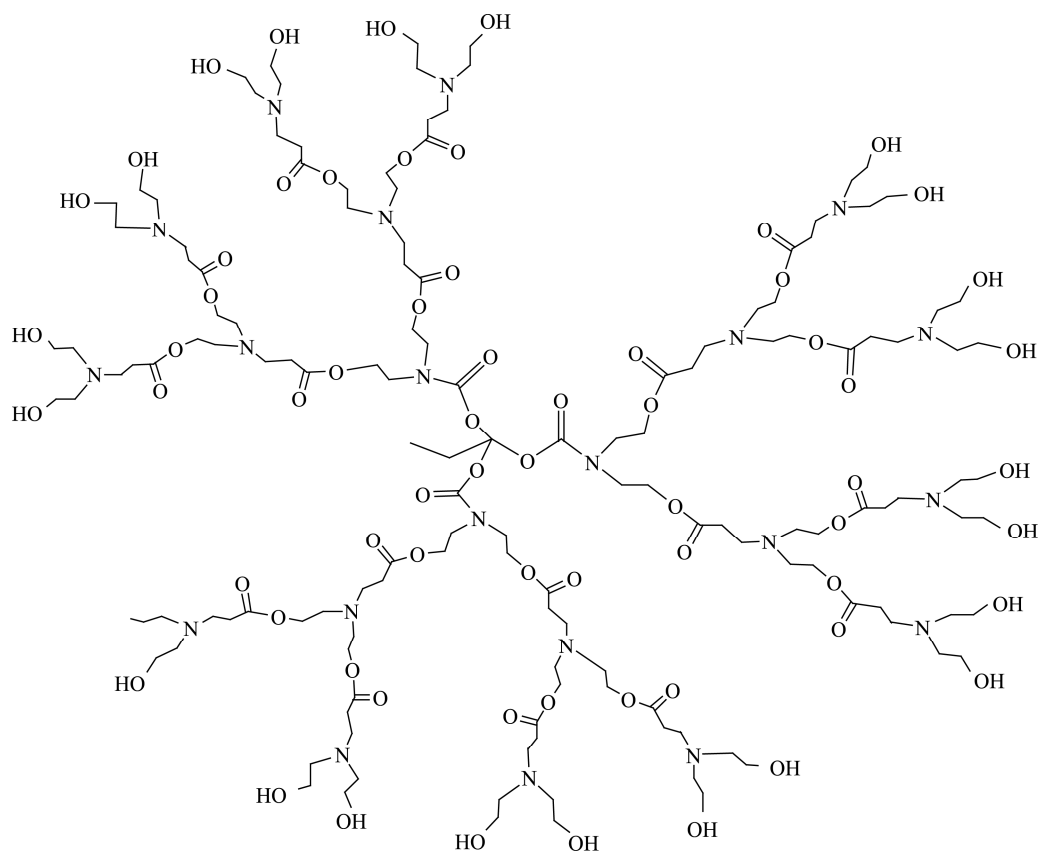


图 2 超支化聚(胺-酯)的分子结构

Fig. 2 The molecular structure of hyperbranched-poly (amine ester)

端氨基超支物分子中含有大量活泼的氨基和亚氨基, 绝大多数端氨基化合物都是水溶性的, 并且其分子高度支化, 属于单分散聚合物, 具有十分典型的聚合阳离子特性。因此, 这类聚合物分子及其相应的季铵盐类化合物被广泛地应用在纤维素纤维制品的阳离子改性中。例如实现活性染料的无盐染色<sup>[11]</sup>, 经这样处理后的纤维制品其紫外线的吸收能力和抗菌性都有极大的改善。张峰等<sup>[12]</sup>将丙烯酸甲酯和二亚乙基三胺缩聚成一种端氨基超支化聚合物, 并进一步将其制备成 EPDAT 改性的季铵盐(HBP-HTC), 然后对两种物质的热性能、紫外吸收能力、溶解性和抗菌性能等进行的研究发现, 两种超支化聚合物的紫外吸收能力及抗菌性能十分优异, 且热稳定性良好, 在水、乙醇、DMSO 等极性极强的溶剂中的溶解性也比较理想。麻芳<sup>[13]</sup>以壳聚糖为原料, 研究了 1.0-3.0 代端氨基超支化聚酰胺改性壳聚糖(CTS-1.0, CTS-2.0 和 CTS-3.0)对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附性能, 热力学研究表明该吸附是自发吸热的化学吸附过程。

### 3 改性纤维素对重金属离子的吸附研究

#### 3.1 纤维素改性及吸附性

以纤维素及其衍生物来制备高吸附材料, 在国内外

生产研究中得到了越来越多的重视<sup>[14-18]</sup>。Wang<sup>[19]</sup>以竹纤维为原料, 通过条件温和的“半干炉法”用柠檬酸对竹纤维羧基化, 改性后的竹纤维对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量为 127.1 mg/g。孟灵芝<sup>[20]</sup>以脱脂棉为原料, 经环氧化后分别与两种氨基酸反应, 制得了两种多孔纤维素球氨基酸衍生物, 它们对  $\text{Mg}^{2+}$  的吸附能力极低, 但对过渡金属和重金属离子, 尤其是对有毒的  $\text{Hg}^{2+}$  有较好的吸附效果, 且随着 pH 值的增大, 吸附容量增大。王格慧<sup>[21]</sup>用棉纤维作为原料, 经碱化、环氧化处理后分别与二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺反应, 制得了三种多胺类离子螯合剂, 在碱化过程中采用的碱浓度为 30%, 并研究了其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附与解吸行为。滕云超<sup>[22]</sup>用羧甲基纤维素作原料, 经 N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联, 用过硫酸铵为引发剂, 将丙烯酸单体接枝到羧甲基纤维素上得到了不溶性接枝羧甲基纤维素衍生物, 并考察了对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附性能。纪春暖<sup>[23]</sup>以羧甲基纤维素和乙二醇-甘油环氧树脂为原料, 合成了一种新型弱酸弱碱型蛇笼型螯合树脂, 该树脂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  吸附容量可分别达到 1.72、0.43、0.37、0.13 mmol/g。Moritam<sup>[24]</sup>以木屑为原料, 用其与偕胺肟反应制备得到偕胺肟型木屑吸附剂, 这种吸附材料可以提取海水中的金属铀。

### 3.2 吸附机制的研究

吸附法在深度处理重金属废水方面比目前采用的常规中和法有更大的优势。新型吸附剂的合成、固液体系吸附理论的发展与完善都成为现阶段的研究热点。农林废弃物化学改性成为处理重金属吸附剂往往是以软硬酸碱理论作为其改性的指导方向,而利用氨基、羧基等官能团吸附重金属离子时是根据电负性理论进行机制分析;表面络合理论也可以解释水溶液中化合态的吸附随 pH 值、溶液浓度和离子强度的变化,它包括恒定容量理论、双层理论和三层理论,在固液界面吸附研究中得到了广泛的应用,汤鸿霄院士<sup>[25,26]</sup>在这一领域的研究获得了较大的进展。其他有关重金属离子吸附的理论研究表明,重金属离子的吸附基本符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型。天然植物秸秆纤维素制备的吸附材料对金属铜离子、镉离子吸附规律基本符合 Freundlich 等温吸附式<sup>[27]</sup>,螯合树脂吸附  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  在不同温度下与 Langmuir 方程呈现很好的拟合度,符合准二级动力学模型,吸附速率由颗粒扩散和液膜扩散共同控制<sup>[28,29]</sup>。随着吸附剂浓度的增大,平衡吸附量减少,同时吸附的平衡参数也会发生变化,许多学者在研究不同类型的吸附剂处理不同吸附质的实验中都发现了这一现象<sup>[30-32]</sup>。

孙国红等<sup>[33]</sup>认为镉在固-液界面的吸附情况是,镉离子从溶液到功能化介孔分子筛表面的迁移传输是连续的物理和化学过程,并将复杂的介孔固体的结构简化为颗粒集合体,用具有物理意义的反应界面表述固体反应物在固体颗粒内部的分布,于是建立了颗粒-微粒模型。同样是对镉的吸附,聂锦霞等<sup>[34]</sup>采用壳壳做吸附剂,吸附过程符合 Langmuir 吸附模式的准二级动力学方程。壳聚糖分别吸附  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的机制各异,对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附行为可用 Freundlich 单分子层机制解释,符合 Lagergen 二级方程<sup>[35]</sup>;对  $\text{Cr}^{6+}$  的吸附实验数据符合 Ho Y S 二级吸附动力学模型<sup>[36]</sup>;对铜离子的吸附符合 Langmuir 模型,吸附过程动力学更适合二级反应<sup>[37-39]</sup>。单一重金属离子的吸附实验研究者较众,但对于同时能吸附多种重金属离子的吸附实验,文献报道较少。对于混合体系中的吸附等温模型,学者们也按照单一体系的吸附推导出一些公式,这些公式包括:拓展 Langmuir 公式<sup>[40]</sup>,修正后的拓展 Langmuir 公式<sup>[41]</sup>,JS 修正的 Langmuir 公式,拓展 Freundlich 公式,拓展 Sips 公式等。本课题组前期也做了混合离子吸附动力学模型的相关工作<sup>[42]</sup>。通常采用最小二乘法来解决建立方程过程中的曲线拟合问题,但用这种方法时,不同条件下各时间所测的实验数据不能有空缺,用动态法研究吸附动力学的过程中这种要求很难达到,因不同条件下,能测出流出液浓度的起始时间不同,达到吸附平衡的时间也不同。若用最小二乘法,就需要舍弃一些实验数据,这样拟合出的吸附动力学方程与实验结果的误差较大。樊恒鑫<sup>[43]</sup>、李爽<sup>[44]</sup>等先后

提出的采用“多化一”法将多元问题转化为若干个一元问题来处理,从而得到符合精度要求的多元经验公式,或用作图软件对不同浓度的数据进行二次作图,简单易行且准确度高<sup>[42]</sup>。借助计算机软件,采用更科学便捷的计算方法对吸附动力学的研究具有重要的意义。

## 4 蔗渣纤维素改性吸附重金属的研究

### 4.1 蔗渣纤维素

蔗渣中除天然纤维素(the natural cellulose fiber, NC)外,还含有大量木质素和五碳糖、灰分等杂质。这些杂质的存在会影响到化学试剂对纤维素的有效改性,并可能与试剂发生各种复杂的副反应,影响进一步的研究工作。同时,半纤维素和纤维素微纤维间以氢键联接,形成的空间结构是植物细胞壁的主体框架,而木质素内部除了有强大的氢键连接外,还与半纤维素通过共价键形成稳定的木质素-碳水化合物复合体。复杂的结构特征使得其化学活性很低,例如酶解率不到 20%<sup>[45]</sup>。

此外,天然纤维素超分子结构中存在着大量的晶区结构,这些结晶区是由纤维素分子中的三个活泼的羟基(-OH)互相通过范德瓦耳兹力形成分子链间或分子内氢键而构成,这些广泛存在的氢键包覆在纤维素分子表面,使化学试剂很难渗透进分子内部,极大降低了纤维素分子活性<sup>[46]</sup>。

### 4.2 改性蔗渣纤维素

Mall<sup>[47]</sup>直接将蔗渣用于水处理中,但吸附效果不好,需要改性引入活性基团以提高吸附作用<sup>[48]</sup>。通常有三种方法对蔗渣进行改性:物理方法、化学方法和生物方法。物理方法作用于蔗渣纤维素其吸附作用非常有限;生物方法因缺少合适高效的酶及其高成本而受到限制;化学改性方法,通过选择合适的化学试剂,使蔗渣纤维素表面和内部性能均受到有效的改善,因此,化学改性方法得到了广泛的应用<sup>[49]</sup>。目前甘蔗渣纤维素的化学改性主要包括生成纤维素酯类、纤维素醚类及改性纤维素的接枝共聚等三类。Abd-Allah 等<sup>[50]</sup>用琥珀酸酐和氯乙酸对甘蔗渣进行了化学改性,制得了离子吸附剂,其对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等有较好的吸附能力,吸附顺序为: $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ 。Nada 等<sup>[51]</sup>用三氯氧磷处理甘蔗渣(也用木材、玉米秸秆等),制备了含有较高吸附能力的磷酸基团阳离子吸附剂,可以较好地吸附  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等离子。Mohammad 等<sup>[52]</sup>以蔗渣为原料制备的偕胺肟化蔗渣(Am-B)对重金属离子有很强的亲和力,他们用甘蔗渣为原料,先制备出氰乙基蔗渣,再将其用羟胺水溶液或氯化铵水溶液处理,加热反应制得偕胺肟化蔗渣,并发现其对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等均有良好的吸附性能。研究表明 Am-B 在不同条件下对重金属离子的吸附顺序

为:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ , 用 EDTA 可使 Am-B 再生, 并且其吸附效率不会受到明显影响。对蔗渣而言, 一般溶剂不能破坏其多相结构, 反应在其表面进行, 纤维素溶剂和一些二元体系溶剂可溶解蔗渣而实现分子水平上的接枝; 引发剂浓度对接枝率的提高有一个最佳范围; 接枝单体用量直接影响接枝率<sup>[53]</sup>。如卫威<sup>[54]</sup>以漂白蔗渣浆纤维素为基体, 二乙烯三胺为单体, 硝酸铈铵为引发剂, 制备胺基接枝纤维高效重金属吸附剂, 结果表明: 绝干蔗渣纤维/单体二乙烯三胺 = 1:1(m:m), 硝酸铈铵的用量为 25%, 温度为 70 °C, 时间为 2 h 时其吸附量可达 12.8 mg/g。梁英等<sup>[55]</sup>进行了(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷与蔗渣纤维素发生硅烷化反应, 将丙基硫醇基团键合至蔗渣纤维素, 制备出丙基硫醇键合蔗渣(SBM), 考察了 SBM 对重金属离子  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附性能, 对水溶液中  $\text{Hg}^{2+}$  的饱和吸附量为 12.24 mg/g, 而在相同条件下, 蔗渣纤维素原料对  $\text{Hg}^{2+}$  无吸附, 活性炭的饱和吸附量仅有 3.58 mg/g。

## 5 端氨基蔗渣纤维素的分子设计思路

由于端氨基超支化合物大多数是溶于水的, 因此若直接用作水环境中金属离子的吸附, 则吸附后的产物较难与水分离且易造成二次污染, 后处理工艺较为复杂。但是如果以非水溶性的甘蔗渣为载体, 将合成的超支化合物接枝在蔗渣纤维素上, 不仅利用了端氨基对金属离子优良的“捕捉能力”, 并且吸附产物为固体颗粒, 通过简单的过滤操作就可以将其与水溶液分离开来。

由于蔗渣纤维素超分子本身有较多钝化的“晶区”, 使得改性试剂难以进入分子内部进行反应。即使经过预处理破除了部分结晶区的碱蔗渣纤维素游离羟基的含量增加了, 但由于纤维素大分子的重复单元为吡喃环状结构, 仍有着较大的空间位阻, 因此欲向其上接枝高分子化合物, 是研究的难点和需要解决的关键问题。

在接枝改性前, 首先需要降低蔗渣纤维素分子的空间位阻, 只有解决了这一困难, 才能使接枝改性成为可能。选用双醛蔗渣纤维素作为接枝反应的原料, 双醛蔗渣纤维素为“非环结构”, 是“线型分子”, 这样, 就解决了“空阻”问题。

## 6 展望

现有的改性纤维素吸附剂有以下一些不足之处: (1) 吸附效果受环境 pH 值影响较大, 过酸或过碱都会造成纤维素对重金属离子的去除性能的降低。而在实际应用中, 溶液的 pH 是一比较随机的因素, 不易调节, 从而影响纤维素吸附剂对重金属的去除效果。(2) 吸附后的“脱附”效果不够理想。即吸附剂回收再利用率较低。(3) 吸附类型单一。实际生产中, 废水中往往既含有带正电的重金属阳

子, 又含有显负电性的有害有机废物; 而现有的改性纤维素吸附剂大多仅能处理一种电性的有毒物质, 如仅能吸附重金属阳离子的阴离子吸附剂和仅能吸附有害有机物的阳离子吸附剂。

采用纤维素改性技术, 以甘蔗制糖废弃物蔗渣为原料, 经碱化、氧化处理制备双醛蔗渣; 用甲基丙烯酸甲酯、乙二醇制备端氨基超支化合物, 将其接枝到双醛蔗渣上, 制备端氨基超支蔗渣纤维素重金属吸附剂, 并研究其处理复合重金属废水的吸附热力学和动力学机制, 探究端氨基超支蔗渣纤维素对重金属离子的吸附特征, 包括吸附参数、吸附热、吸附类型、吸附模型等, 对处理水体中重金属离子的微污染, 以废治废, 净化水环境, 保护饮用水安全, 是一件十分有意义的工作。

## 参考文献

- [1] Brigitte V. New developments in hyperbranched polymers [J]. *J Polym Sci, Part A: Polymer Chem*, 2000, 38(14): 2505–2525.
- [2] Mitsutoshi J, Masa-aki K. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(8): 1233–1285.
- [3] Kazuhiro Y, Mitsutoshi J, Masa-aki K. Preparation of hyperbranched aromatic polyimide without linear units by end-capping reaction [J]. *Macromol*, 2001, 34(12): 3910–3915.
- [4] Rainer H, Alexander S, Jean-François S. An approach to glycerol dendrimers and pseudo-dendritic polyglycerols [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(12): 2954–2955.
- [5] Christian L, Holger F. Enhancing the degree of branching of hyperbranched polymers by postsynthetic modification [J]. *Macromol*, 1998, 31(9): 2381–2383.
- [6] 宁萌, 黄鹏程. 超支化高分子研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(6): 11–15.  
Ning M, Huang PC. Progress in hyperbranched polymer [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2002, 18(6): 11–15.
- [7] 王学川, 张斐斐, 强涛涛. 超支化胶原纤维吸附剂的合成与表征 [J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 1–5.  
Wang XC, Zhang FF, Qiang TT. Synthesis and characterization of hyperbranched collagen fiber adsorbent [J]. *J Funct Mater*, 2013, 44(4): 1–5.
- [8] 强涛涛, 张国国, 王学川. 端氨基超支化聚合物的合成与改性 [J]. *日用化学工业*, 2012, 6(42): 413–417.  
Qiang TT, Zhang GG, Wang XC. Synthesis and modification of hydroxyl-terminated hyperbranched polymer [J]. *China Surfactant Deterg Cosmet*, 2012, 6(42): 413–417.
- [9] 强涛涛, 陈小珂, 王学川, 等. 端氨基超支化聚合物-铝无铬鞣剂的制备及应用 [J]. *精细化工*, 2012, 11(29): 1098–102, 1120.  
Qiang TT, Chen XK, WANG XC, *et al.* Preparation and characterization of generation of carboxyl-terminated hyperbranched polymers [J]. *Fine Chem*, 2012, 11(29): 1098–102, 1120.
- [10] 任龙芳, 王娜, 赵国徽, 等. 皮革涂饰技术在改性超细纤维合成基布上的应用 [J]. *中国皮革*, 2013, 21(42): 11–14, 19.  
Ren LF, Wang N, Zhao GH, *et al.* Leather finishing technology in modified superfine fiber synthetic leather base cloth on the application [J].

- China Leather, 2013, 21(42): 11–14, 19
- [11] Zhang F, Chen YY, *et al.* HBP-NH<sub>2</sub> grafted cotton fiber: Preparation and salt-free dyeing properties [J]. Carbohydr Polym, 2008, (74): 250–256.
- [12] 张峰, 陈宇岳, 张德锁, 等. 端氨基超支化聚合物及其季铵盐的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 8(25): 141–44.
- Zhang F, Chen YY, Zhang DS, *et al.* Leather finishing technology in modified superfine fiber synthetic leather base cloth on the application [J]. Polym Mater Sci Eng, 2009, 8(25): 141–44.
- [13] Fang Ma. Adsorption behaviors of Hg<sup>2+</sup> on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers [J]. J Hazard Mater, 2009, 172:792–801.
- [14] Yang Q, Pan XJ, Huang F, *et al.* Synthesis and characterization of cellulose fibers grafted with hyperbranched poly (3-methyl-3-oxetane methanol) [J]. Cell, 2011, 18: 1611–1621.
- [15] Shi WJ, Zhang XY, Wang YW, *et al.* Adsorption properties of polythioether type cotton cellulose on persistent contaminants [J]. Acta Sci Circumst, 2009, 29(5): 1021–1028.
- [16] Duan CT, Zhao N, Yu XL, *et al.* Chemically modified kapok fiber for fast adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution [J]. Cell, 2013, 20(2): 849–860.
- [17] Nada AMA, Mohammad LH. Ion exchange properties of carboxylated bagasse [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102(2): 1399–1404.
- [18] Shahri MM, Almad MB, Haron MJ, *et al.* The adsorption of copper from aqueous solutions using acrylamide-grafted cellulose [J]. J Environ Sci Eng, 2010, 4(3): 25–31.
- [19] Wang SY, Wang LP, Kong WQ, *et al.* Preparation, characterization of carboxylated bamboo fibers and their adsorption for lead(II) ions in aqueous solution [J]. Cell, 2013, 20(4): 2091–2100.
- [20] 孟令芝, 杜传青, 符兆林. 多孔纤维素球衍生物的制备与性能[J]. 武汉大学学报: 自然科学版, 2000, 46(2):166–168.
- Meng LZ, Du CQ, Fu ZL Preparation and properties of porous spherical cellulose derivatives business [J]. Wuhan Univ J (Nat Sci Edit), 2000, 46(2):166–168.
- [21] 王榕惠, 宋湛谦. 多胺型螯合棉纤维的制备与吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(2): 9–12.
- Wang GH, Song ZQ. Preparation and adsorption properties of polyamine type chelating cotton fibers [J]. Chem Ind Forest Prod, 2000, 20(2): 9–12.
- [22] 滕云超. 接枝羧基纤维素在重金属废水治理中的应用研究[J]. 森林工程, 2001,17(3):34–35.
- Teng YC. Application of the graft carboxyl cellulose in heavy metal wastewater treatment processes [J]. Forest Eng, 2001,17(3): 34–35
- [23] 纪春暖, 王春华, 曲荣君, 等. 蛇笼型螯合树脂 CMC/EDA/B-62 的合成及性能研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(1): 35–38.
- Ji CN, Wang CH, Qu RJ, *et al.* Studies on synthesis and properties of snake-cagetype chelating resin of carboxymethyl cellulose-ethylenediamine-b- 62 [J]. Chem Ind Forest Prod, 2003, 23(1): 35–38
- [24] Moritam, Higuchim, Sakata I. Binding of heavy metal ions by chemically modified woods [J]. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 1013.
- [25] 汤鸿霄. 环境科学中的化学问题—环境水质学中的几个化学前沿问题[J]. 化学进展, 2000, 12(4): 415–422.
- Tang HX. Aspects of chemistry in environmental sciences: some chemical hotspots in environmental water quality sciences [J]. Progress Chem, 2000, 12(4): 415–422
- [26] 汤鸿霄. 环境纳米污染物与微界面水质过程[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 146–155.
- Tang HX. Environmental Nano-Pollutants (ENP) and their micro-interfacial processes on the aquatic particles [J]. Acta Sci Circumst, 2003, 23(2): 146–155
- [27] 郝红英, 邵自强, 何孟常, 等. 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.
- Hao HY, Shao ZQ, He MC, *et al.* Physical and chemical modifications of corn- straw cellulose and its adsorption mechanisms [J]. J Agro-Environ Sci, 2007, 26(3):1138–1141.
- [28] Kumar YP, King P, Prasad VSRK. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of Copper(II) ion from aqueous solution using tectona grandis L.f.leaves powder [J]. J Hazard Mater, 2006,137(2): 1211–1217.
- [29] Acharya J, Sahu JN, Mohanty CR, *et al.* Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood by zinc chloride activation [J]. Chem Eng J, 2009, 149(1/3): 249–262.
- [30] Cervera ML, Arnal MC. Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan [J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 375(6): 820–825.
- [31] Pan G, Liss PS, Krom MD. Particle concentration effect and adsorption reversibility [J]. Colloid Sur A,1999,151(1–2): 127–133.
- [32] Aksu Z, Karabayir G. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of gryfalan black RL metal-complex dye [J]. Bioresour Technol, 2008, 99(16): 7730–7741.
- [33] 孙国红, 徐应明, 李军幸. 重金属镉在固-液界面的吸附动力学模型研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 321–324.
- Sun GH, Xu YM, Li JX. Modeling adsorption of cadmium ions on thiol-functionalized mesoporous molecular sieve from aqueous solutions [J]. J Agric-Environ Sci, 2003, 22(3): 321–324
- [34] 聂锦霞, 陈云嫩, 陈明. 谷壳对水中镉离子的吸附动力学及热力学[J]. 有色金属科学与工程, 2008, 4:35–38.
- Nie JX, Chen YN, Chen M. Thermodynamics and kinetics of copper sorption by rice bran [J]. Nonferr Metal Sci Eng, 2008, 4: 35–38
- [35] 王雪源, 乔旭, 严长浩. 壳聚糖对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附及动力学研究[J]. 化工时刊, 2008, 22(5): 5–9.
- Wang XY, Qiao X, Yan CH. Study on adsorption and kinetics of chitosan for Pb(II) [J]. Chem Ind Time, 2008, 22(5): 5–9.
- [36] 全桂香, 严金龙. 壳聚糖吸附铬(VI)的动力学模型研究[J]. 皮革与化工, 2008, 25(4): 5–8.
- Quan GX, Yan JL. Kinetic model of adsorption of chromium(VI) by chitosan [J]. Leath Chem, 2008, 25(4): 5–8
- [37] 余纯丽, 任建敏, 吴四维. 壳聚糖/PVA 微粒上 Cu<sup>2+</sup> 的吸附平衡与动力学[J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 339–453.
- Yu CL, Ren JM, Wu SW. Adsorption equilibrium and kinetics of Cu<sup>2+</sup> on chitosan/PVA microparticles [J]. China Environ Sci, 2006, 26(4): 339–453
- [38] Kalavathy MH, Karthikeyan T, Rajgopal S, *et al.* Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust [J]. J Colloid Int Sci, 2005, 292(2): 354–362.
- [39] Wang WS, Kamari A, Koay YJ. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads [J]. Int J Bio Macromol, 2004, 34(3): 155–161.
- [40] Aksu Z, Acikel U, Kutsal T. Application of multicomponent adsorption

- isotherms to simultaneous biosorption of iron and chromium on *Cvulgaris* [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 1997, 70(4): 368–378.
- [41] Pagnanelli F, Esposito A, Veglio F. Mutli-metalli modelling for biosorption of binary systems [J]. *Water Res*, 2002, 36(16): 4095–4105.
- [42] 胡伊旭. 铜镍离子在木屑黄原酸盐上的吸附性能研究[D]. 南宁: 广西民族大学, 2013.  
Hu YX. Adsorption properties of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on sawdust xanthate [D]. Nanning: Guangxi University for Nationality, 2013.
- [43] 樊恒鑫. 用“多化一”最小二乘法建立吸附动力学方程[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1995, 25(4): 289–292.  
Fan HX. Obtain equation of adsorbent kinetics using method of least squares for multivariate change one [J]. *J Northwest Univ (Nat Sci Edit)*, 1995, 25(4): 289–292.
- [44] 李爽, 倪师军, 张东, 等. 建立吸附动力学方程的“多化一”方法[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2007, 34(3): 369–373.  
Li S, Ni SJ, Zhang D, *et al.* Establishment of the adsorbent kinetics equation by a new method [J]. *J Chengdu Univ Technol (Sci Technol Edit)*, 2007, 34(3): 369–373.
- [45] 胡蝶, 杨青丹, 刘洪, 等. 木质纤维素预处理技术研究进展[J]. 湖南农业科学, 2010, 38(19): 105–8.  
Hu Die, Yang DQ, Liu Hong, *et al.* Research progresses of the pretreatment technology of lignocelluloses [J]. *Hunan Agric Sci*, 2010, 38(19): 105–8
- [46] 李维英. 蔗渣及其纤维素在离子液体中的溶解、改性及分离的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.  
Li WY. Dissolution, modification and isolation of bagasse and its cellulose in ionic liquids [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [47] Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses [J]. *Colloids Surf*, 2005, 264: 17–28 .
- [48] Liu T, Zhang LL, Liu ZW, *et al.* Supercritical  $\text{CO}_2$  dyeing of ramie fiber with disperse dye[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45( 26): 8932–8938.
- [49] 周锡文, 何华柱, 柴博华, 等. 改性蔗渣纤维素吸附剂的研究与应用进展[J]. 造纸科学与技术, 2012, 31(4): 40–43.  
Zhou XW, He HZ, Chai BH, *et al.* Research and application of modified bagasse cellulose adsorbent [J]. *Paper Sci Technol*, 2012, 31(4): 40–43
- [50] Abd-Allah MAN, Mohammad L, Hassan. Ion exchange properties of carboxylated bagasse [J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 1399–1404.
- [51] Nada AMA, Eid MA, Sabry AI, *et al.* Preparation and some applications of phosphosulfonated bagasse and wood pulp cation exchangers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(1): 97–104.
- [52] Mohammad LH, Nahla AE. Heavy metal ion removal by amidoxom ated bagasse [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87(24): 666–670.
- [53] 戈明亮, 郑罗云, 周向阳, 等. 甘蔗渣接枝技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 9: 5.  
Ge ML, Zheng LY, Zhou XY, *et al.* Research progress of grafting technique of Bagasse [J]. *Chem Ind Eng Progress*, 2014, 9: 5.
- [54] 卫威, 石美铃, 朱红祥. 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  接枝纤维的制备与表征[J]. 环境保护科学, 2014, 40(2): 55–58.  
Wei W, Shi ML, Zhu HX. Preparation and characterization of graft fiber adsorbed copper ions [J]. *Environ Protect Sci*, 2014, 40(2): 55–58.
- [55] 梁英, 郭庆, 严春梅, 等. 丙基硫醇键合蔗渣的制备及其吸附  $\text{Hg}^{2+}$  的性能[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(8): 8–12.  
Liang Y, Guo Q, Yan CM, *et al.* Preparation of sugarcane bagasse bonded mercaptopropyl and its adsorption capability to  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 37(8): 8–12.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



夏璐, 博士, 教授, 主要研究方向为水体中重金属污染物的归趋、转化及动力学。  
E-mail: xialugx@163.com