



重金属吸附剂二硫代羧基化小麦秸秆的制备与表征

王 刚,雷雨昕,刘兴瑞,VILASITH Keekhounying

(兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃兰州 730070)

[摘要] 为了提高小麦秸秆对重金属的吸附能力,采用二硫化碳(CS_2)在碱性条件下对小麦秸秆(WS)进行二硫代羧基改性,制备了二硫代羧基化小麦秸秆(DTWS)。通过单因素实验法考察了 DTWS 制备过程的影响因素,确定了 DTWS 的制备条件。结果表明,DTWS 的最佳制备条件:WS 粒径为 $420\ \mu\text{m}$ (40 目), $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为 1:2:2,预反应温度为 $35\ ^\circ\text{C}$,预反应时间为 45 min,主反应温度为 $50\ ^\circ\text{C}$,主反应时间为 1.5 h,该条件下制备的 DTWS 对水样中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最高去除率可达 100%。DTWS 的比表面积为 $0.738\ 2\ \text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.000\ 268\ \text{cm}^3/\text{g}$ 。研究表明,DTWS 制备中的改性反应主要发生在 WS 分子结构的羟基($-\text{OH}$)上,改性后的 DTWS 对重金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 具有良好的吸附性能。

[关键词] 吸附剂;小麦秸秆;改性;含镉废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0133-08

Preparation and characterization of heavy metal adsorbent with dithiocarboxyl wheat stalk

WANG Gang, LEI Yuxin, LIU Xingrui, VILASITH Keekhounying

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to improve the adsorption capacity of wheat stalk for heavy metal, the dithiocarboxyl wheat stalk (DTWS) was prepared by modifying wheat stalk (WS) with carbon disulfide (CS_2) under alkaline condition. The influencing factors on the preparation of DTWS were investigated by the single factor experimental method, and the preparation conditions of DTWS were also determined. The results showed that the optimal preparation conditions of DTWS were as follows: the particle size of WS $420\ \mu\text{m}$ (40 meshes), $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 1:2:2, pre-reaction temperature $35\ ^\circ\text{C}$, pre-reaction times 45 min, main-reaction temperature $50\ ^\circ\text{C}$ and main-reaction time was 1.5 h. The highest removal rate of $\text{Cd}(\text{II})$ could reach 100% with DTWS. The specific surface area and pore volume of DTWS were $0.738\ 2\ \text{m}^2/\text{g}$ and $0.000\ 268\ \text{cm}^3/\text{g}$, respectively. It is found that the modification reaction in the preparation of DTWS mainly occurs on the hydroxyl groups ($-\text{OH}$) of WS molecular structure, and DTWS had good adsorption performance for $\text{Cd}(\text{II})$.

Key words: adsorbent; wheat stalk; modification; wastewater containing cadmium

重金属是对生态环境危害极大的一类污染物,重金属废水大量排放是引起重金属污染的主要途径。因此,重金属废水排放之前需经过必要的处理以降低重金属污染物的排放量,减轻其对生态环境的污染。目前对于重金属废水的治理已有多种技术方法,如:化学沉淀法、吸附法、离子交换法、氧化还原法、生物法、膜法、纳米技术等^[1-3]。吸附法是一种简便、高效的污染物治理技术,在重金属废水处理方面具有独特的优势,受到众多学者的关注。

吸附材料的选取是吸附技术应用于实际的关键,故寻求新型、高效、低成本的吸附剂成为了研究的热点。

小麦秸秆(WS)是一种常见的农作物废弃物,来源广泛、价格低廉,因其结构具有多孔性且含有功能性基团,可以作为吸附剂用于重金属废水的处理^[4-6],但存在吸附速率慢、吸附容量小、去除效率低等缺点^[7-8]。为了提高小麦秸秆对重金属的吸附能力,发展了多种改性方法,如高锰酸钾改性^[9]、氨化

改性^[10]、黄原酸改性^[11]、生物炭改性^[12-14]等,但这些方法存在吸附能力提高程度有限或制备条件苛刻等不足。由于二硫代羧基(—CSSH)可与重金属离子形成稳定的螯合物^[15],若将其引入到WS分子结构中,可增加重金属离子的吸附官能团,从而改善秸秆对重金属的吸附能力。目前将WS进行—CSSH改性的研究鲜见报道,程小龙等^[16]和李武楠等^[17]分别对玉米秸秆进行—CSSH改性和黄原酸改性提高了玉米秸秆对Cd(Ⅱ)和Pb(Ⅱ)的吸附能力,制备中均会使用二硫化碳(CS₂)作为原料,由于CS₂沸点(46.3℃)较低,易挥发造成二次污染^[18]。为了减轻CS₂的挥发、提高CS₂的利用率,本研究采用“分段升温法”进行控制,即:先在较低温度下使大部分CS₂与NaOH反应生成二硫代碳酸钠盐,再升高温度以加快二硫代碳酸钠与WS发生二硫代羧基化反应。

笔者以WS和CS₂作为原料,在碱性条件下通过二硫代羧基化反应将—CSSH引入进WS中,制备出一种重金属吸附剂二硫代羧基化小麦秸秆(简称DTWS)。在DTWS制备过程中,主要以WS粒径、反应物比例、反应温度和反应时间等为考察因素,以水样中Cd(Ⅱ)的去除率为考察指标,通过单因素实验法研究上述各因素对DTWS制备的影响,确定DTWS的最佳制备条件,并进行形貌、红外和孔结构等表征分析和机理探讨。制备的DTWS有望成为一种吸附性能优良、价格低廉的重金属吸附剂。

1 材料与方法

1.1 DTWS的制备

将WS(取自甘肃省渭源县农田)先经过除去枯叶、切段、水洗、自然风干等预处理,采用粉碎机(9FZ-15型,山西民泰达机电设备有限公司)将风干的小麦秸秆粉碎,过筛后在电热鼓风干燥箱(101-1AB型,天津市泰斯特仪器有限公司)于50℃温度下烘干24h,置于试剂瓶保存备用。

称取一定量上述预处理后的WS放入三口瓶中,加入50mL蒸馏水和一定量氢氧化钠(NaOH,分析纯),置于恒温磁力搅拌器(JB-2型,上海雷磁新泾仪器有限公司)上混合搅拌45min;然后将反应温度调节到 T_1 ,加入一定体积的CS₂(分析纯),搅拌反应一定时间 t_1 后;将反应温度升高到 T_2 ,继续反应一

定时间 t_2 。为了便于区别表述,将 T_1 、 t_1 分别记为预反应温度、预反应时间, T_2 、 t_2 分别记为主反应温度、主反应时间。取出反应后的混合液采用布氏漏斗进行抽滤,并用蒸馏水冲洗滤渣至滤液pH恒定后,在电热鼓风干燥箱于50℃温度下烘干24h,制得DTWS。采用单因素实验法考察DTWS制备中的影响因素,并确定制备条件。

1.2 DTWS对Cd(Ⅱ)的吸附

含Cd(Ⅱ)水样:采用氯化镉(CdCl₂·2.5H₂O,分析纯)与蒸馏水配制成Cd(Ⅱ)质量浓度为10000mg/L的储备液,然后用自来水将其稀释至Cd(Ⅱ)质量浓度为50mg/L,并用HCl溶液调节其pH为6.0。

吸附实验:分别准确称取不同量DTWS和准确移取20.0mL含Cd(Ⅱ)水样于50mL碘量瓶中,将碘量瓶置于数显气浴恒温振荡器(CHA-SA型,常州普天仪器制造有限公司)中,调节吸附温度为40℃,振荡速率为200r/min,恒温振荡2h后,取出碘量瓶静置10min,用滤纸过滤浑浊液;采用原子吸收分光光度计(220FS型,美国瓦里安公司)测定滤液中Cd(Ⅱ)的剩余质量浓度,分析波长为228.8nm。

1.3 数据处理

DTWS对Cd(Ⅱ)的吸附去除率和吸附量分别由式(1)和式(2)计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{1000m} \quad (2)$$

式中: η ——水样中Cd(Ⅱ)的去除率,%;

Q ——DTWS对水样中Cd(Ⅱ)的吸附量,mg/g;

C_0 ——吸附前Cd(Ⅱ)初始质量浓度,mg/L;

C ——吸附后Cd(Ⅱ)剩余质量浓度,mg/L;

m ——加入吸附剂DTWS的质量,g;

V ——含Cd(Ⅱ)水样的体积,mL。

1.4 样品表征

样品WS、DTWS和DTWS-Cd的红外光谱测定采用红外-拉曼光谱仪(VERTEX70型,德国布鲁克公司),表面形貌利用低真空扫描电子显微镜(JSM-5600LV,日本电子光学公司)在不同倍数下进行观察,BET比表面积分析和介孔全分析测定采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(TriStar II 3020型,美国Micromertics公司)。

2 结果与讨论

2.1 WS粒径对Cd(II)去除率及吸附量的影响

固定WS质量为2.0 g, $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2, 预反应温度为25℃, 预反应时间为30 min, 主反应温度为50℃, 主反应时间为1.5 h; 改变WS粒径制备DTWS。以此制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率以及吸附量结果见图1。

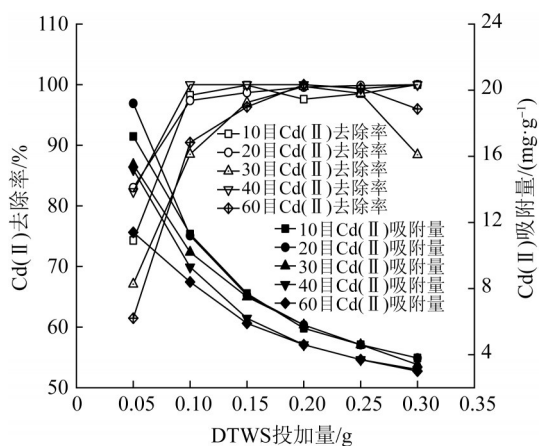


图1 WS粒径对Cd(II)去除率及吸附量的影响

Fig. 1 Effect of WS particle size on Cd(II) removal rate and adsorption capacity

由图1可知,不同粒径的WS对制备DTWS有一定的影响,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率总体上随着WS粒径的减小(即目数的增加)先减小后增大又减小;低投加量的DTWS对水样中Cd(II)的吸附量随着WS粒径的减小而逐渐降低,而高DTWS投加量下对应的吸附量相差不大。WS的粒径影响着WS的比表面积,WS粒径越小,其比表面积越大,在DTWS制备过程中能够参与反应的位点越多^[19],接枝到WS分子链上的—CSSH含量越多,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的吸附能力越强,其对Cd(II)的去除率越高;但WS粒径太小时容易出现微粉化作用使其空间结构遭到破坏^[20],不利于WS与CS₂、NaOH发生反应,降低了DTWS分子链上—CSSH的含量,从而影响DTWS对Cd(II)的吸附能力,导致Cd(II)的去除率下降。

当WS粒径为420 μm(40目),所制备的DTWS投加量从0.05 g增加到0.10 g时,Cd(II)的去除率可从82.4%升高到100%,且在其他投加量(0.15~0.30 g)下Cd(II)的去除率均能达到100%;其他粒径下制

备的DTWS对Cd(II)的去除效果总体上均略低。因此,DTWS制备条件中WS的最佳粒径选取420 μm(40目)。

2.2 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 对Cd(II)去除率及吸附量的影响

固定WS粒径为420 μm(40目),WS质量为2.0 g,预反应温度为25℃,预反应时间为30 min,主反应温度为50℃,主反应时间为1.5 h;改变 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 制备DTWS。以此制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率以及吸附量结果见图2。

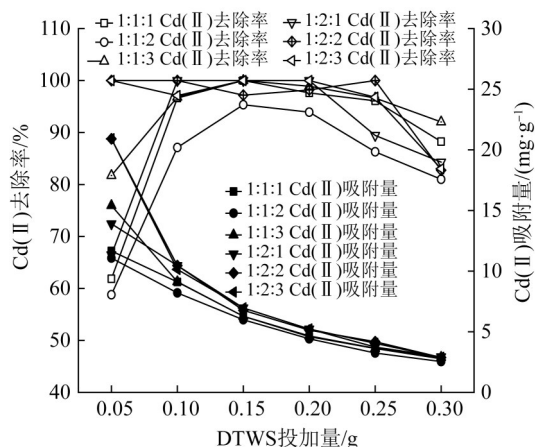


图2 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 对Cd(II)去除率及吸附量的影响

Fig. 2 Effect of $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ on Cd(II) removal rate and adsorption capacity

由图2可知,DTWS制备条件中反应物 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 的影响较大,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率总体上随着 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 中CS₂和NaOH量的增加先升高后略有降低;低投加量的DTWS对水样中Cd(II)的吸附量随着 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 中CS₂和NaOH量的增加而先升高后降低,而在高的DTWS投加量下各条件对应的吸附量相差不大。由于WS分子结构中的羟基间易形成氢键,使得大部分羟基被封闭起来,导致发生化学反应具有不均一性,阻碍了改性反应的顺利进行。将原料WS在碱性条件(NaOH溶液)下浸泡后加入CS₂,一方面WS中的纤维素在NaOH作用下可以打开纤维素结晶区^[21],削弱纤维素与半纤维素之间的氢键、纤维素和木质素间的酯键,增加反应活性位点,同时提高其溶胀性;另一方面NaOH可与CS₂反应生成高反应活性的离子化水溶性物质二硫代碳酸钠盐^[22],该盐易与

秸秆分子结构中的羟基反应生成黄原酸盐,从而在WS分子结构中引入—CSSH官能团,制备出DTWS。因此,反应物中CS₂和NaOH的量对所制备DTWS的吸附性能影响较大,提高CS₂和NaOH的量会使制备的DTWS分子链中生成更多—CSSH,从而可提高DTWS对Cd(II)的去除效果;但制备反应中CS₂和NaOH的量加入过多,会增加制备成本,还可能发生副反应^[16],故需控制反应物的比例。

当DTWS制备中 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2时,所制备的DTWS投加量为0.10 g, Cd(II)的去除率可达到最高值100%; $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:3时制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除效果与此基本一致,其他反应物比例下制备的DTWS对Cd(II)的去除效果均略低。因此,综合考虑DTWS制备中的原料消耗以及DTWS对Cd(II)的去除性能,选取DTWS制备条件中最佳 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2。

2.3 预反应温度对Cd(II)去除率及吸附量的影响

固定WS粒径为420 μm(40目), WS质量为2.0 g, $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2, 预反应时间为30 min, 主反应温度为50 ℃, 主反应时间为1.5 h; 改变预反应温度制备DTWS。以此制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率以及吸附量结果见图3。

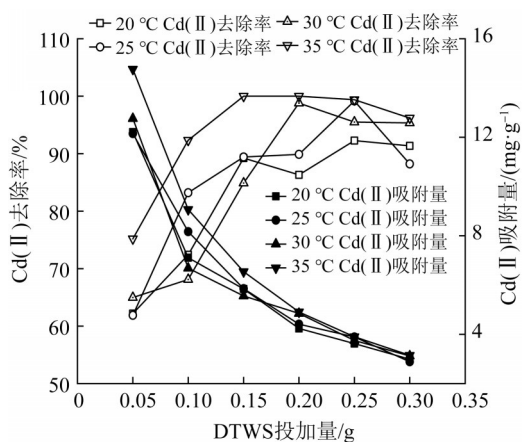


图3 预反应温度对Cd(II)去除率及吸附量的影响

Fig. 3 Effect of pre-reaction temperature on Cd(II) removal rate and adsorption capacity

由图3可知,预反应温度对DTWS制备的影响非常明显,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率总体上随着预反应温度的升高而升高;低投加量

的DTWS对水样中Cd(II)的吸附量随着预反应温度的升高而升高,而在高的DTWS投加量下对应的吸附量相差不大。由于预反应温度较低时制备反应速率较慢,所制备的DTWS分子链中—CSSH含量较低,其对Cd(II)的去除率相对较小;当升高预反应温度后,可增加各反应物之间的有效碰撞,加快制备反应速率,提高了DTWS分子链中—CSSH的含量,DTWS对Cd(II)的去除率随之升高。

当预反应温度为35 ℃时,所制备的DTWS投加量为0.15 g, Cd(II)的去除率可达到最高值100%;而其他预反应温度下制备的DTWS对Cd(II)的去除效果均明显偏低。同时考虑到CS₂的挥发性,DTWS制备中将预反应温度控制在35 ℃,不再继续升高。因此,DTWS制备条件中最适宜的预反应温度选为35 ℃。

2.4 预反应时间对Cd(II)去除率及吸附量的影响

固定WS粒径为420 μm(40目), WS质量为2.0 g, $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2, 预反应温度为35 ℃, 主反应温度为50 ℃, 主反应时间为1.5 h; 改变预反应时间制备DTWS。以此制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率以及吸附量结果见图4。

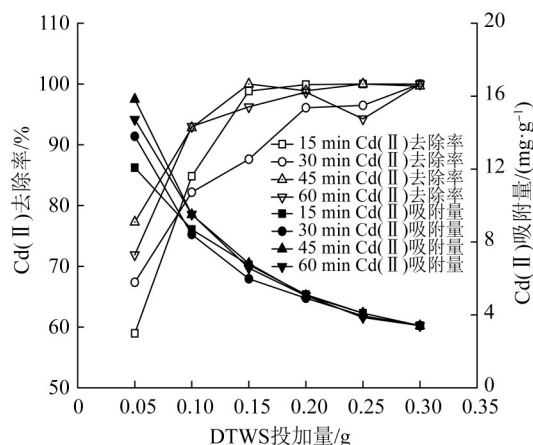


图4 预反应时间对Cd(II)去除率及吸附量的影响

Fig. 4 Effect of pre-reaction time on Cd(II) removal rate and adsorption capacity

由图4可知,DTWS制备条件中预反应时间的影响较大,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率总体上随着预反应时间的增加而先降低后升高再降低;低投加量的DTWS对水样中Cd(II)的吸附量随着预反应时间的升高而先升高后略有降低,而在高的DTWS

投加量下对应的吸附量相差不大。由于预反应时间较短时,DTWS制备过程中第一阶段反应物NaOH与CS₂反应不完全,增加反应时间有利于反应进一步进行,但反应时间过长可能会使生成的二硫代碳酸钠发生分解,或造成部分CS₂挥发而未参与反应,从而降低DTWS分子链中的一CSSH含量,导致DTWS除Cd(II)效果出现降低现象。

当预反应时间为45 min时,所制备的DTWS投加量为0.15 g, Cd(II)的去除率可达到最高值100%;而其他预反应时间下制备的DTWS对Cd(II)的去除效果均偏低。因此,DTWS制备条件中最佳的预反应时间选为45 min。

2.5 主反应温度对Cd(II)去除率及吸附量的影响

固定WS粒径为420 μm(40目),WS质量为2.0 g, $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2,预反应温度为35℃,预反应时间为45 min,主反应时间为1.5 h,改变主反应温度制备DTWS。以此制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率以及吸附量结果见图5。

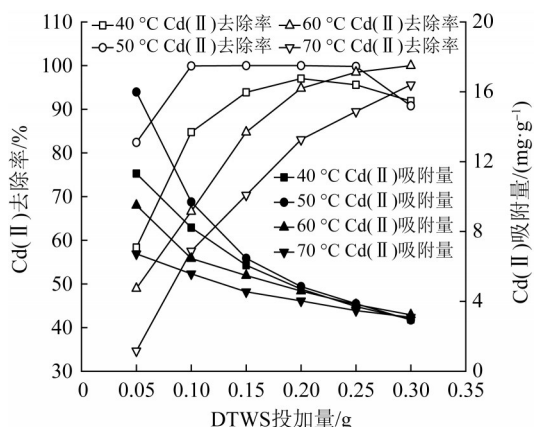


图5 主反应温度对Cd(II)去除率及吸附量的影响

Fig. 5 Effect of pre-reaction time on Cd(II) removal rate and adsorption capacity

由图5可知,主反应温度对DTWS制备的影响也非常明显,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率随着主反应温度的升高而先升高后降低;低投加量的DTWS对水样中Cd(II)的吸附量随着主反应温度的升高而先升高后降低,而在高的DTWS投加量下对应的吸附量相差不大。由于反应温度会影响反应速率,当主反应温度较低时,DTWS制备过程中第一阶段生成的二硫代碳酸钠与小麦秸秆的二硫代羧基化反应(即第二阶段反应)速率较慢,

所制备的DTWS分子链中—CSSH含量较低,其对Cd(II)的去除率相对较小;当升高主反应温度后,可加快DTWS制备过程中第二阶段的反应速率,提高了DTWS分子链中—CSSH的含量,其对Cd(II)的去除率随之升高;但继续升高主反应温度,促进了未参与反应的CS₂挥发,减少了DTWS分子链中—CSSH的含量,DTWS对Cd(II)的去除率有所降低。

当主反应温度为50℃时,所制备的DTWS投加量为0.10 g, Cd(II)的去除率可达到最高值100%;而其他主反应温度下制备的DTWS对Cd(II)的去除效果均明显偏低。因此,DTWS制备条件中最适宜的主反应温度选为50℃。

2.6 主反应时间对Cd(II)去除率及吸附量的影响

固定WS粒径为420 μm(40目),WS质量为2.0 g, $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2,预反应温度为35℃,预反应时间为45 min,主反应温度为50℃;改变主反应时间制备DTWS。以此制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率以及吸附量结果见图6。

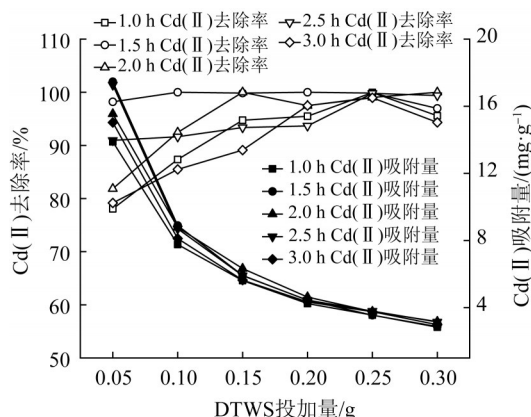


图6 主反应时间对Cd(II)去除率及吸附量的影响

Fig. 6 Effect of main-reaction time on Cd(II) removal rate and adsorption capacity

由图6可知,DTWS制备条件中主反应时间的影响比较明显,所制备的DTWS对水样中Cd(II)的去除率总体上随着主反应时间的增加而先升高后降低;低投加量的DTWS对水样中Cd(II)的吸附量随着主反应时间的升高而先升高后略有降低,而在高DTWS投加量下对应的吸附量相差不大。因为主反应时间较短时,DTWS制备过程的第二阶段中小麦秸秆与二硫代碳酸钠的二硫代羧基

化反应不充分,增加反应时间可促使反应进行的更完全;但反应时间过长同样会造成部分 CS_2 挥发而未参与反应,也可能会发生其他副反应或会使生成的二硫代羧基发生分解^[16],均可降低DTWS分子链中的一CSSH含量,导致DTWS除 $\text{Cd}(\text{II})$ 效果变差。

当主反应时间为1.5 h时,所制备的DTWS投加量为0.05 g,对应 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除率可达到98.2%,当DTWS投加量增加到0.10 g时, $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除率可达到最高值100%;而其他主反应时间下制备的DTWS对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除效果均明显偏低。因此,DTWS制备条件中最佳的主反应时间选为1.5 h。

由上述单因素实验法的结果可确定出重金属吸附剂DTWS的最佳制备条件为:WS粒径为420 μm (40目), $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 为1:2:2,预反应温度为35 $^{\circ}\text{C}$,预反应时间为45 min,主反应温度为50 $^{\circ}\text{C}$,主反应时间为1.5 h。与李武楠等^[17]黄原酸改性玉米秸秆的制备条件相比,本研究采用的原料种类和用量更少,反应时间更短,反应温度更低。M. ŠCIBAN等^[5]考察的小麦秸秆和李志琳等^[10]考察的氨化改性小麦秸秆在各自的吸附条件下对 $\text{Cd}(\text{II})$ 最高去除率分别为54.5%和74.3%,而本研究DTWS对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最高去除率可达100%,由此表明通过二硫代羧基改性小麦秸秆制备的DTWS明显提高了秸秆对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附能力。

2.7 红外光谱分析

WS、DTWS和DTWS-Cd的红外光谱见图7。

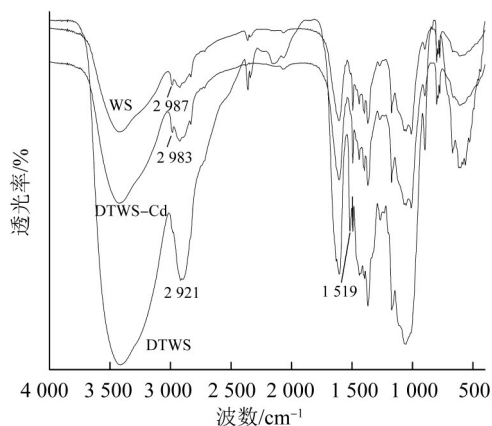
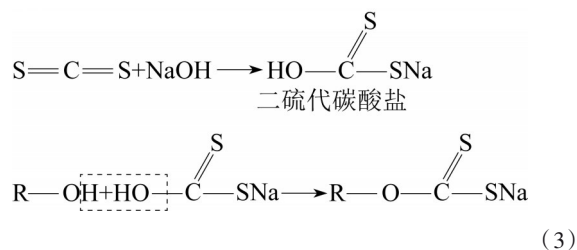


图7 WS、DTWS和DTWS-Cd的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of WS, DTWS and DTWS-Cd

由图7可知,与WS红外光谱相比,DTWS谱图中在1519 cm^{-1} 和1056 cm^{-1} 处出现了新吸收峰,分别为 $\text{C}=\text{S}$ 键和 $\text{C}-\text{S}$ 键的伸缩振动峰^[23],由此表明经过—CSSH反应后WS分子结构中被成功地引入了新的官能团—CSSH。归属于羟基(—OH)的伸缩振动峰^[24]从WS谱图中2987 cm^{-1} 处右移至DTWS谱图中2921 cm^{-1} 处,且峰值也明显增强,表明二硫代羧基化反应主要发生在WS分子结构的—OH上。DTWS制备可能发生的反应如式(3)所示。相对于DTWS的红外光谱图,吸附 $\text{Cd}(\text{II})$ 后的DTWS-Cd谱图中归属于 $\text{C}=\text{S}$ 键和 $\text{C}-\text{S}$ 键伸缩振动峰的1519 cm^{-1} 和1056 cm^{-1} 处又消失或减弱,表明DTWS对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附发生在DTWS分子结构中的一CSSH上。



2.8 扫描电镜分析

WS和DTWS的SEM见图8。

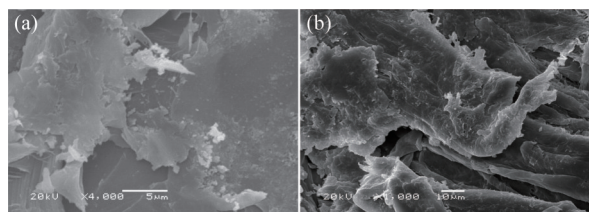


图8 WS(a)和DTWS(b)的SEM

Fig. 8 Scanning electron microscope of WS(a) and DTWS(b)

由图8可知,WS改性前后的表面形貌发生了明显变化。WS表面较光滑、呈沟壑状,保持了纤维素的形态;经改性后的DTWS基本骨架没有发生变化,表面变得较粗糙,结构变得疏松,能看到清晰的纤维丝的团簇结构。这些表明WS经NaOH溶液碱化和 CS_2 反应后,WS表面的部分木质素、半纤维素被溶解或反应,使更多的纤维素暴露出来,结构遭到破坏,纤维素的有序度得到提高,导致DTWS表面上的有效吸附位点增加,从而提高了其对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附性能。

2.9 比表面积及孔径分析

WS和DTWS的BET比表面积分析和介孔全分

析结果见表1。

表1 WS与DTWS的比表面积及孔容、孔径分布

Table 1 Specific surface area, pore size and pore volume of WS and DTWS

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
WS	1.961 3	82.408 2	0.006 407
DTWS	0.738 2	—	0.000 268

由表1可知,WS经过改性后,DTWS的比表面积及孔容较WS发生了一定的变化,DTWS的比表面积较改性前WS的比表面积减少了62.4%,孔容减小了95.8%。这些变化均说明了WS改性后,由于—CSSH官能团的引入,导致DTWS的比表面积和孔容均有明显的减小,但DTWS对Cd(Ⅱ)的吸附性能优于改性前WS的吸附性能。由此推断出DTWS对Cd(Ⅱ)的吸附机理可能主要取决于接枝的—CSSH对Cd(Ⅱ)的螯合吸附,而不是DTWS的表面及其孔结构对Cd(Ⅱ)的物理吸附。

3 结论

(1) WS的粒径、 $m(\text{WS}):V(\text{CS}_2):m(\text{NaOH})$ 、反应温度和反应时间均对DTWS制备条件产生了一定的影响,其中,反应温度和反应时间的影响最为明显,反应物比例也有较大的影响。

(2) 在DTWS制备过程中采取“分段升温法”可以减轻 CS_2 的挥发,提高了制备反应中 CS_2 的利用率,增加了DTWS分子链中—CSSH的含量,提升了DTWS对Cd(Ⅱ)的吸附去除性能。

(3) DTWS制备中的改性反应主要发生在WS分子结构的一OH上,二硫代羧基化改性反应前后WS和DTWS的表面形貌发生了明显变化,改性后DTWS的比表面积和孔容均较改性前有了明显的减小,DTWS对Cd(Ⅱ)的吸附机理可能主要取决于接枝的—CSSH对Cd(Ⅱ)的螯合吸附。

参考文献

- [1] 马立群,李爽,王雅珍,等. 污水中重金属离子吸附材料研究进展[J]. 化工新型材料,2020,48(10):290-293.
MA Liqun, LI Shuang, WANG Yazhen, et al. Research progress on adsorption material of heavy metal ions in sewage[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 290-293.
- [2] ZHU Ying, FAN Wenhong, ZHOU Tingting, et al. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current

- methods and mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 253-266.
- [3] 陈伟光,盛光遥,张子岚,等. 生物炭协同微生物处理重金属废水研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 127-133.
CHEN Weiguang, SHENG Guangyao, ZHANG Zilan, et al. Research advances in heavy metal wastewater treatment with coupled biochar-microorganism system [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 127-133.
- [4] JOSEPH L, JUN B M, FLORA J R V, et al. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review[J]. Chemosphere, 2019, 229: 142-159.
- [5] ŠČIBAN M, KLAŠNJA M, ŠKRBIĆ B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products[J]. Desalination, 2008, 229(1/2/3): 170-180.
- [6] 于芳. 小麦秸秆对溶液中铅、镉离子吸附性能的研究[D]. 西安:西北大学, 2013.
- [7] CAO Yaoyao, XIAO Weihua, SHEN Guanghui, et al. Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(Ⅱ) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation [J]. Bioresource Technology, 2019, 273: 70-76.
- [8] 刘恒博,徐宝月,李明明,等. 改性小麦秸秆对水中 Cd^{2+} 吸附的研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(4): 15-19.
LIU Hengbo, XU Baoyue, LI Mingming, et al. Adsorption of aquatic cadmium (Ⅱ) by modified wheat straw [J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(4): 15-19.
- [9] 解宇峰,程德义,石佳奇,等. 高锰酸钾改性小麦秸秆吸附 Cd^{2+} 的性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 668-674.
XIE Yufeng, CHENG Deyi, SHI Jiaqi, et al. Adsorption of Cd^{2+} by potassium-permanganate-modified wheat straw [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, 35(5): 668-674.
- [10] 李志琳,解宇峰,程德义,等. 氨化改性小麦秸秆对水体 Cd^{2+} 的吸附性能研究[J]. 环境工程技术学报, 2019, 9(5): 566-572.
LI Zhilin, XIE Yufeng, CHENG Deyi, et al. Adsorption properties of ammonia-modified wheat straw on aquatic cadmium [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(5): 566-572.
- [11] LI Wunan, LIAO Xiaoyong, WANG Lingqing, et al. Adsorption of cadmium and lead in wastewater by four kinds of biomass xanthates[J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2019, 79(6): 1222-1230.
- [12] 马锋锋,赵保卫,刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 551-559.
MA Fengfeng, ZHAO Baowei, DIAO Jingru. Adsorptive characteristics of cadmium onto biochar produced from pyrolysis of wheat straw in aqueous solution [J]. China Environmental Science, 2017, 37(2): 551-559.

- [13] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5): 1001-1008.
- LI Ruiyue, CHEN De, LI Lianqing, et al. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(5): 1001-1008.
- [14] CAO Yaoyao, SHEN Guanghui, ZHANG Yang, et al. Impacts of carbonization temperature on the $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption by wheat straw-derived biochar and related mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2019, 692: 479-489.
- [15] WANG Gang, ZHANG Yongping, JIANG Shengji, et al. Removal and recovery of cobalt from $\text{Co}(\text{II})$ -containing water samples by dithiocarboxyl polyethyleneimine [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 251: 117338.
- [16] 程小龙, 王刚, 徐敏, 等. 重金属吸附剂二硫代羧基化玉米秸秆的制备[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(5): 758-763.
- CHENG Xiaolong, WANG Gang, XU Min, et al. Preparation of heavy metal adsorbent with dithiocarboxyl corn stalk [J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(5): 758-763.
- [17] 李武楠, 廖晓勇, 黄占斌. 玉米秸秆黄原酸盐对铅离子的动态吸附特征[J]. 环境科学学报, 2019, 39(8): 2586-2592.
- LI Wunan, LIAO Xiaoyong, HUANG Zhanbin. The dynamic adsorption of lead ions by corn stalk xanthate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(8): 2586-2592.
- [18] 王志科, 王刚, 徐敏, 等. 响应面法优化制备二硫代羧基化胺甲基聚丙烯酰胺[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2114-2121.
- WANG Zhike, WANG Gang, XU Min, et al. Preparation of dithiocarboxyl amino-methylated polyacrylamide optimized by response surface methodology[J]. China Environmental Science, 2017, 37(6): 2114-2121.
- [19] 张永平, 王刚, 徐敏, 等. 除 $\text{Cd}(\text{II})$ 重金属吸附剂: 巯基乙酰化玉米秸秆的制备[J]. 环境工程, 2020, 38(3): 116-122.
- ZHANG Yongping, WANG Gang, XU Min, et al. Preparation of mercaptoacetyl corn straw, a $\text{Cd}(\text{II})$ adsorbent [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(3): 116-122.
- [20] 尹冬敏, 吴敏, 李栋. 超微粉碎玉米秸秆微观结构与秸秆-淀粉共混膜蠕变特性[J]. 农业机械学报, 2016, 47(S1): 297-304.
- YIN Dongmin, WU Min, LI Dong. Microstructure of ball milling cornstalk and creep behavior of corn starch-based films [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(S1): 297-304.
- [21] 郑明霞, 李来庆, 郑明月, 等. 碱处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6): 27-31.
- ZHENG Mingxia, LI Laiqing, ZHENG Mingyue, et al. Effect of alkali pretreatment on cellulosic structural changes of corn stover [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(6): 27-31.
- [22] 王刚, 常青. 高分子重金属絮凝剂 PEX 捕集 Ni^{2+} 及除浊性能研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 763-769.
- WANG Gang, CHANG Qing. Study on the trapping Ni^{2+} ions and the removing turbidity behavior of macromolecule heavy metal flocculant PEX [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(5): 763-769.
- [23] WANG G, CHENG X L, ZENG Y C, et al. Effects of some parameters on the removal of $\text{Cd}(\text{II})$ ions from aqueous solutions by polyethyleneimine-sodium xanthogenate [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(12): 4733-4744.
- [24] ZHENG Liuchun, PENG Dan, MENG Peipei. Promotion effects of nitrogenous and oxygenic functional groups on cadmium (II) removal by carboxylated corn stalk [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 201: 609-623.
- [作者简介] 王刚(1981—), 博士, 教授。电话: 0931-4956354, E-mail: gangw99@mail.lzjtu.cn。
- [收稿日期] 2022-07-19(修改稿)