

Doi: 10.11835/j.issn.2096-6717.2019.144

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



改性烟末生物质吸附剂的制备与表征

康四军^a, 杜思洁^a, 杨金辉^a, 杨斌^b, 黎传书^a, 骆毅^a, 雷增江^a

(南华大学 a. 土木工程学院; b. 核三力技术有限公司, 湖南 衡阳 421001)

摘要:对烟末进行吡啶催化改性制备改性烟末生物质吸附剂(modified tobacco powder biomass adsorbent, MTPBA),为废弃生物质资源化综合利用及NO₃⁻污染治理提供技术基础。通过条件实验,以MTPBA的直接收率和2 mg/L的NO₃⁻吸附率为指标,研究MTPBA制备过程中的主要参数条件的影响,确定制备MTPBA的适宜条件,并用扫描电子显微镜、能谱分析仪、傅里叶变换红外光谱仪等对烟末改性前后的物理化学特征进行表征分析。结果表明:制备MTPBA的适宜条件为强碱预处理的NaOH浓度为1.5 mol/L;交联反应时的温度为80 ℃;交联剂环氧氯丙烷的投加量为5 mL/g;叔胺化反应的温度为80 ℃;改性后生成的MTPBA形貌均一、结晶度增高,表面形成大量细小孔洞,并成功引入叔胺基团和氯烷基。研究表明:MTPBA比原始烟末具有更好的孔隙结构,引入的叔胺基团和氯烷基以及表面Zeta电位的变化均有利于吸附NO₃⁻。

关键词:烟末;化学改性;生物质吸附剂;表征;硝酸根

中图分类号:X712;X703.5 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)01-0161-07

Preparation and characterization of modified tobacco powder biomass adsorbent

Kang Sijun^a, Du Sijie^a, Yang Jinhui^a, Yang Bin^b, Li Chuanshu^a, Luo Yi^a, Lei Zengjiang^a

(a. School of Civil Engineering; b. Nuclear Sanli Technology Co., Ltd., University of South China, Hengyang 421001, Hunan, P. R. China)

Abstract: Modification of tobacco powder by pyridine catalytic method obtained modified tobacco powder biomass adsorbent (MTPBA). This provides a technical basis for the comprehensive utilization of waste biomass resources and the management of NO₃⁻ contamination. Through the conditional experiments, taken MTPBA direct recover and NO₃⁻ adsorption rate of 2 mg/L as indicators, the influence of main parameter conditions in the preparation process of MTPBA was studied, and determined the suitable conditions for the preparation of MTPBA. The physicochemical characteristics of tobacco powder before and after modification were characterized by scanning electron microscopy, energy spectrum analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy etc. The results show that the suitable conditions for preparing MTPBA are NaOH concentration of 1.5 mol/L during strong alkali pretreatment; the temperature of the crosslinking reaction is 80 ℃; the dosage of the crosslinking agent is 5 mL/g; the temperature of the quaternization reaction is 80 ℃. The formed MTPBA showed uniform morphology, increased crystallinity,

收稿日期:2019-02-20

基金项目:国家自然科学基金(21177053);南华大学研究生科研创新项目(2018KYY098)

作者简介:康四军(1993-),主要从事水处理技术与理论研究,E-mail: 913274010@qq.com。

杨金辉(通信作者),教授,E-mail: yangjinhui126@126.com。

Received: 2019-02-20

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 21177053); Innovation Foundation for Postgraduate of University of South China (No. 2018KYY098)

Author brief: Kang Sijun(1993-), main research interests: water treatment, E-mail: 913274010@qq.com.

Yang Jinhui(corresponding author), professor, E-mail: yangjinhui126@126.com.

formed a large number of fine pores on the surface, and successfully introduced tertiary amine groups and chloroalkyl groups. The results indicate that MTPBA has a better pore structure than the original tobacco powder, and the introduction of tertiary amine groups, chloroalkyl groups and surface zeta potential changes are favorable for adsorption of NO_3^- .

Keywords: tobacco powder; chemical modification; biomass adsorbent; characterization; nitrate

过量的营养物质进入水体会造成富营养化,这已成为一个全球性的环境问题。富营养化会恶化水环境质量,影响水产养殖业发展,严重危害人体健康和生态环境。硝酸根是导致水体富营养化的主要阴离子营养物质^[1]。多种水处理技术被用来去除硝酸根,其中,吸附法因为其高效、使用方便、操作简单和经济等优点而被大量研究设计。中国的烟草产量和种植面积均居世界前列^[2],卷烟生产中产生大量废弃烟末,给企业成本和生态环境造成了严重负担^[3]。目前,废弃烟末的利用主要集中在提取高附加值的化学品及造纸技术。废弃烟末具有优良的孔隙结构,且纤维素含量高,但鲜有以废弃烟末为原材料制备生物质吸附剂的研究。柏松等^[4]将烟草秸秆制成活性炭吸附剂,对水中亚甲基蓝与碘有较好的吸附性能,具备一定实用价值。万学等^[5]将烟草秸秆进行化学改性,对水中刚果红进行吸附与解吸,发现刚果红去除率为 99.44%,吸附剂可重复使用 2~3 次。刘媛媛等^[6]研究了废烟末对 Cd^{2+} 的吸附性能,明确了其对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 648.33 mg/kg,具有良好的吸附特性。罗慰祖等^[7]采用废弃烟末去除 U(VI),研究发现其对 U(VI) 具有较好的吸附性能,可应用于其他重金属离子的去除。研究制备改性烟末生物质吸附剂用于除去废水中硝酸根不仅拓宽了废弃烟末的利用途径,也给生物质吸附剂研制以及硝酸根的去除以启发。

笔者用 NaOH 对烟末进行预处理,再通过与环氧氯丙烷交联醚化、三乙胺叔胺化制得改性烟末生物质吸附剂(MTPBA)。通过条件实验,以 MTPBA 的直收率和 2 mg/L 的 NO_3^- 吸附率为指标,研究了 MTPBA 制备过程中的主要参数条件的影响,确定了制备 MTPBA 的适宜条件,并对烟末改性前后的物理化学特征进行表征分析,研究 MTPBA 的改性机理。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:烟末(卷烟厂下脚料,60 目以下)、环氧氯丙烷、N,N 二甲基甲酰胺(DMF)、吡啶、99% 的三乙胺、盐酸、氢氧化钠、氨基磺酸、硝酸钾,均为市面销售分析纯;实验用水为去离子水。

主要仪器:JS94H 微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司);傅里叶变换红外光谱仪

(NICOLET6700 型,美国 Thermo Fisher 公司);X 射线能谱仪(X-Max 型,英国 OXFORD 公司);扫描电子显微镜(JSM-7500F 型,日本 JEOL 公司);X 射线衍射(ULTIMAIV 型,日本 Rigku 公司);TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.2 改性烟末生物质吸附剂的制备方法

1) 强碱预处理

烟末先被 NaOH 碱化去除部分木质素和半纤维素,使纤维素骨架裸露实现烟末活化。称取 10 g 烟末,用不同浓度的 NaOH 溶液 100 mL ($m_{\text{烟末}} : V_{\text{NaOH}} = 1 \text{ g} : 10 \text{ mL}$),浸泡 4 h 后用去离子水反复清洗,至滤液澄清透明中性,干燥后研磨至 60 目以下,置于干燥器中存储以备。

2) 环氧氯丙烷交联醚化

环氧氯丙烷作为交联剂在 DMF 反应介质中与碱化纤维素交联醚化形成环氧纤维素醚。取经强碱预处理后的烟末,置于 250 mL 三口烧瓶,加入一定体积的环氧氯丙烷、DMF,置于油浴中在一定温度搅拌反应 60 min;再加入吡啶催化剂,继续搅拌反应 60 min,控制反应体系中碱化烟末:DMF:吡啶为 1 g:5 mL:4 mL。

3) 三乙胺叔胺化

在吡啶催化下,环氧纤维素醚再与三乙胺发生叔胺化反应,在烟末纤维素骨架上形成带正电的叔胺基团。在 2) 反应装置中加入 10 mL 99% 的三乙胺,在不同叔胺化反应温度下搅拌反应 180 min,冷却后产物依次用 50% 的乙醇、去离子水清洗至中性,干燥后研磨至 60 目以下得到 MTPBA,置干燥器中存储以备。

1.3 硝酸根吸附实验

在 75 mL 烧瓶中加入 25 mL 一定浓度的硝酸根溶液。加入适量的 MTPBA,在恒温摇床上以 150 r/min 摇动 1 h,用定性滤纸过滤。重复测量 3 次吸光度,计算剩余硝酸盐的平均值。根据式(1)和式(2)计算 MTPBA 对硝酸盐的吸附量和吸附率。

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为 MTPBA 对硝酸根的吸附量,mg/g; R 为硝酸根的吸附率,%; C_0 为吸附前溶液硝酸根浓度,

mg/L; C_e 为吸附后溶液硝酸根浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为 MTPBA 质量, g。

2 结果与讨论

2.1 制备 MTPBA 的影响条件

2.1.1 强碱预处理的影响 在 MTPBA 的制备过程中, 分别用 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mol/L 的 NaOH 溶液对烟末原材料进行强碱预处理, 以 MTPBA 的直收率 S (碱化烟末与原始烟末质量之比) 和 2 mg/L 的 NO_3^- 吸附率 R 为指标, 研究不同 NaOH 浓度对制备 MTPBA 的影响。如图 1 所示, 强碱预处理过程中, 烟末对 NO_3^- 的吸附率与 NaOH 浓度呈正相关, 当 NaOH 浓度增加到 1.5 mol/L 时, 对 NO_3^- 的吸附率已达到 96.0%, 再提高 NaOH 浓度, 对 NO_3^- 的吸附率无明显提升; 然而, MTPBA 的直收率却与 NaOH 浓度呈负相关。因此, 综合 NO_3^- 的去除率和 MTPBA 的直收率, 预处理时 NaOH 的浓度定为 1.5 mol/L。

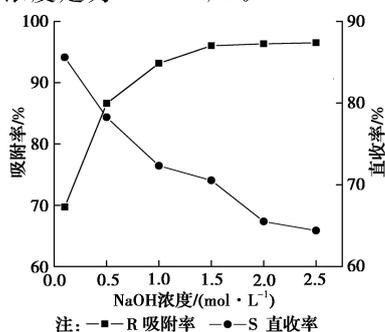


图 1 不同 NaOH 浓度对制备 MTPBA 的影响

Fig.1 Effect of different NaOH concentrations on preparation of MTPBA

经查证, NaOH 对半纤维素和木质素有溶解作用^[9], 烟末经强碱预处理消耗了部分半纤维素和木质素, 并且 NaOH 的浓度越高, 烟末损失量越大, 因此, MTPBA 直收率随 NaOH 浓度的增加而减小。但纤维素性质稳定, 不易被 NaOH 溶解, 因此, NaOH 的溶解作用使纤维素的相对含量增加; 同时, NaOH 是纤维素的良好润胀剂^[10], 强碱预处理破坏了烟末原有的由纤维素、半纤维素和木质素构成的超分子结构体系, 使得大量纤维素暴露于烟末表面, 增加了纤维素与改性试剂的接触位点, 因此, MTPBA 对 NO_3^- 的吸附率随着 NaOH 浓度的增加而增加。

2.1.2 交联反应温度及交联剂投加量的影响

1) 交联反应温度的影响 在 MTPBA 的制备过程中, 控制交联反应时的温度分别为 50、60、70、80、90、100 °C, 以 2 mg/L 的 NO_3^- 吸附率为指标, 探究环氧氯丙烷交联反应的温度对制备 MTPBA 的影响。如图 2 所示, 最终制备的 MTPBA 对 NO_3^- 的吸附率随交联反应温度的升高而增加, 当交联反应的

温度升高至 80 °C 时, MTPBA 对 NO_3^- 的吸附率达到最大, 而当继续升高温度后, NO_3^- 的吸附率又有所下降。因此, 交联反应的温度应控制在 80 °C。

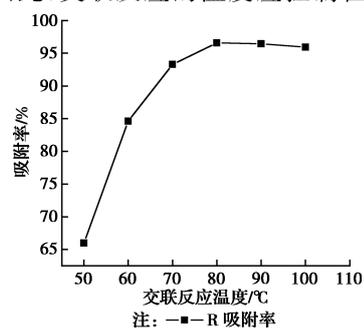


图 2 交联反应温度对制备 MTPBA 的影响

Fig.2 Effect of crosslinking reaction temperature on preparation of MTPBA

纤维素与环氧氯丙烷发生交联反应时受温度影响较大, 反应温度较低时, 环氧氯丙烷部分活化, 氧环打开不完全, 碱化纤维素与环氧氯丙烷的反应不彻底; 而反应温度过高, 氧环结构发生电子转移, 使环氧键断裂, 发生自聚反应^[11], 抑制了碱化纤维素与环氧氯丙烷的反应。碱化纤维素与环氧氯丙烷交联反应越充分, 进而叔胺化引入的叔胺基团越多, 对 NO_3^- 的吸附效果也越好。

2) 交联剂投加量的影响 在 MTPBA 的制备过程中, 控制交联剂环氧氯丙烷的投加量 ($V_{\text{交联剂}} : m_{\text{烟末}}$) 分别为 2、4、5、6、8、10 mL/g, 以 2 mg/L 的 NO_3^- 吸附率为指标, 研究交联剂的投加量对制备 MTPBA 的影响。如图 3 所示, 最终制备的 MTPBA 对 NO_3^- 的吸附率随交联剂的投加量的增加呈先增高后降低的趋势, 当交联剂投加比为 5 mL/g 时, NO_3^- 的吸附率已达 96.9%, 继续增加交联剂的投加量, NO_3^- 的吸附率反而有所降低。因此, 交联剂环氧氯丙烷的投加量应控制为 5 mL/g。

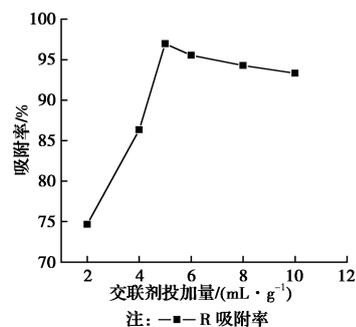


图 3 交联剂投加量对吸附效果的影响

Fig.3 Effect of crosslinker amount on preparation of MTPBA

碱性条件下, 烟末纤维素上含有大量的羟基与交联剂环氧氯丙烷进行交联反应, 随着交联剂的投加量增加, 交联反应进行越充分, 制备的 MTPBA 吸附 NO_3^- 效果也随之增加; 但当交联剂的投加量过大

时,交联剂之间发生自聚反应,阻碍了交联反应,因此降低了 MTPBA 吸附 NO_3^- 效果。

2.1.3 叔胺化反应温度的影响 在 MTPBA 的制备过程中,控制叔胺化反应的温度分别为 50、60、70、80、90、100 $^{\circ}\text{C}$,以 2 mg/L 的 NO_3^- 吸附率为指标,研究环氧氯丙烷的投加量对制备 MTPBA 的影响。如图 4 所示,最终制备的 MTPBA 对 NO_3^- 的吸附率随叔胺化反应温度的升高呈先增高后降低的趋势,当叔胺化反应温度升高至 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,MTPBA 对 NO_3^- 的吸附率达到最大,当温度继续升高, NO_3^- 的吸附率逐渐降低,但仍有较好的 NO_3^- 去除效果。因此,叔胺化反应温度应控制在 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

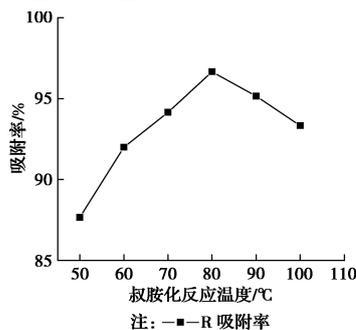


图 4 叔胺化反应温度对吸附效果的影响

Fig.4 Effect of tertiary amination reaction temperature on preparation of MTPBA

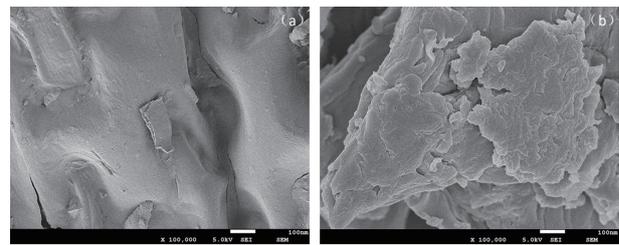
三乙胺的化学性质较活泼,是常见的挥发性有机物,在叔胺化的反应过程中,放出大量的热。因此,当叔胺化反应温度较低时,叔胺基团的接枝引入比较快速,反应比较充分。反应温度过高时,三乙胺加剧挥发,引入的叔胺基团有所损失,使制备的 MTPBA 吸附 NO_3^- 的效果有所降低。

2.2 MTPBA 的物理化学性质表征

2.2.1 Zeta 电位分析 Zeta 电位分析常用来研究固体颗粒物的表面带电特性^[12],与吸附反应、静电作用、表面反应有着十分紧密的联系。室温下,用电泳仪测定原始烟末和 MTPBA 的表面 Zeta 电位。结果表明,原始烟末表面 Zeta 电位为 -17.6 mV,制备的 MTPBA 表面 Zeta 电位为 +34.7 mV。这是因为原始烟末的主要成分为携带大量的 -OH、-COOH 等电负性基团^[13]的纤维素、木质素,使其 Zeta 电位为负;强碱预处理使木质素和半纤维素部分溶解,交联反应消耗掉纤维素上部分 -OH 和 -COOH,同时,叔胺化反应向烟末引入了带正电荷的叔胺基团,从而导致电性发生转变,MTPBA 的 Zeta 电位为正。MTPBA 强大的正电荷性质为其吸附水体中 NO_3^- 提供了良好的静电吸附能力。

2.2.2 扫描电镜分析 扫描电镜(SEM)用来观测分析原始烟末与 MTPBA 的微观形态图像,对颗粒物的粒径、孔隙和表面结构等表面形貌特征进行

分析^[14]。由图 5 可知,原始烟末(a)表面较为光滑呈不规则片层结构,这是由于烟末大多是烟叶的边角料,其本身存在大量致密性木质素。与原始烟末相比,MTPBA(b)的表面产生了明显变化,其表面较为粗糙,分布着大量细小孔洞,片层结构也有一定破坏,比表面积和孔隙率都显著增加,并且可提供更多的活性吸附位点。MTPBA 的表面特征可能是由于经强碱预处理、交联反应和叔胺化反应后去除了大量半纤维素和木质素,加入的改性剂对烟末有强烈的侵蚀和构造作用形成的。



(a) 改性前

(b) 改性后

图 5 烟末改性前后的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of before and after tobacco powder modification

2.2.3 能谱分析 能谱(EDS)分析是扫描电镜上的重要附属设备仪器,用来分析材料微观区域内的元素分布,同时进行定性定量的分析^[15]。由图 6 可知,原始烟末中主要含有 C、N、O、Si、Cl 等 5 种元素,其中,C 和 O 的比例最大。这和烟末的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素等天然高分子化合物有关。与 MTPBA(b)对比发现,C 和 Cl 略有增加,N 元素含量明显增加,O 元素含量减少。这是由于强碱预处理溶解了部分带有大量 -OH、-COOH 的木质素,因此,O 元素含量减少;交联反应在烟末纤维素上成功引入了一定量的氯烷基团,使得 C 和 Cl 略有增加;叔胺化反应则接枝引入了大量含 N 元素的叔胺基团,因此,N 元素含量明显增加。这与 Zeta 电位分析结果相互印证,同时大量功能基团的引入说明 MTPBA 对 NO_3^- 等阴离子具有良好的吸附性能。

2.2.4 红外光谱分析 红外光谱(FTIR)是表征分析烟末及其制备的 MTPBA 表面吸附位点和功能基团的变化等信息最常用的技术方法^[16]。原始烟末与 MTPBA 的红外光谱图如图 7 所示。原始烟末(a)图谱中,3 416 cm^{-1} 附近的强振动吸收峰是烟末中纤维素的醇羟基和木质素的酚羟基伸缩振动引起的。在 2 919 cm^{-1} 处是由饱和烷烃基团的伸缩振动吸收峰,而 1 432 cm^{-1} 处的尖峰为饱和烷烃基团中 C-H 结构的弯曲振动吸收峰,说明烟末的基本结构是由大量的饱和烷烃构成。1 617 cm^{-1} 处出现的吸收峰由烟末木质素中的羰基的伸缩振动引起。在 604 cm^{-1} 处为醛基结构的振动吸收峰。根据文献

[17-18]研究可知,3 416、2 919、1 432、1 617、604 cm^{-1} 位置处的吸收峰为天然纤维素红外谱图中常见吸收峰。在 MTPBA(b) 的红外谱图中在上述几

个波数附近同样可观察到吸收峰,而且,改性前后烟末材料的红外谱图总体轮廓相近,说明 MTPBA 的主要组成依然是纤维素结构。

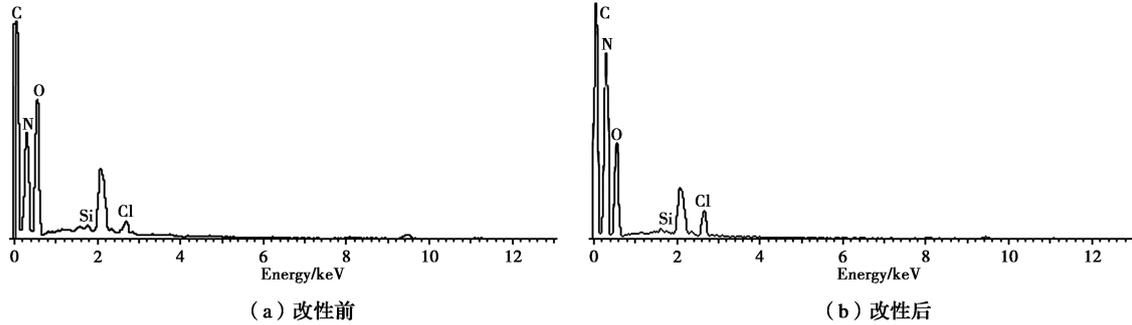
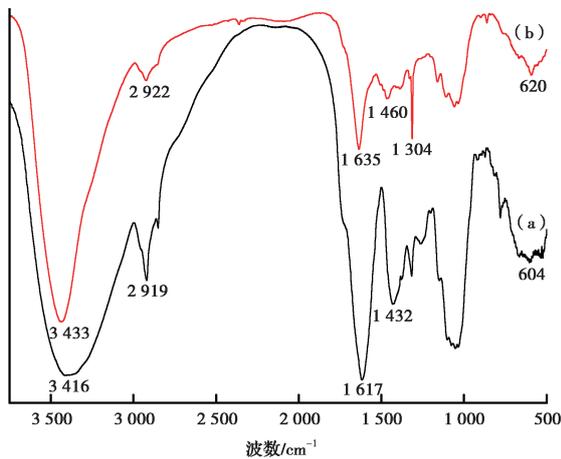


图 6 烟末改性前后的能谱分析图

Fig.6 EDS images of before and after tobacco powder modification



注: a.改性前; b.改性后

图 7 烟末改性前后的红外光谱图

Fig.7 FTIR images of before and after tobacco powder modification

对比曲线(b)可见,改性后在 $1\ 304\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的尖锐吸收峰,这是由叔胺基团中碳氮单键的伸缩振动引起的,说明在改性制备过程中成功引入了叔胺基团。羟基、饱和烷烃基团、羰基均出现向前偏移,这是由于改性降低了官能团的氢键强度,使得吸收峰向前偏移,表明羟基间的氢键作用减弱,有利于叔胺基团的引入。 $620\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的较明显的吸收峰,氯烷基团中碳氯键振动引起的,表明在改性制备过程中成功引入了氯烷基团。烟末及 MTPBA 的红外谱图对比分析说明改性过程中烟末与环氧氯丙烷交联醚化引入了氯烷基团,与三乙胺叔胺化引入了叔胺基团,并保留了纤维素骨架及其携带的部分基团,如羟基、饱和烷烃基团和羰基。

2.2.5 MTPBA 的解吸再生研究 采用 $100\ \text{mg/L}$ 的硝酸根模拟废水进行静态吸附实验,使 MTPBA 吸附至饱和。选取一定浓度梯度的盐酸、氯化钠和氢氧化钠溶液为解吸剂。解吸剂的浓度梯度取为 $0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0\ \text{mol/L}$ 。取 $0.2\ \text{g}$ 吸附饱和的

MTPBA 置于 $50\ \text{mL}$ 解吸剂中,在常温下摇晃解吸 $0.5\ \text{h}$ 。结果如表 1 所示。

表 1 不同解吸剂在不同浓度下的解吸效率

Table 1 Desorption efficiency of different desorbents at different concentrations

溶液浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	盐酸/%	氯化钠/%	氢氧化钠/%
0.05	73.89	75.32	84.21
0.1	88.64	89.13	90.53
0.5	97.06	97.71	98.86
1.0	98.19	98.87	99.55

由表 1 可知,氢氧化钠的解吸效率高与盐酸和氯化钠,且解吸效率随溶液浓度的增加而提高。分析认为,盐酸和氯化钠对硝酸根的解吸机制均是大量 Cl^- 与硝酸根发生了离子交换。而氢氧化钠的解吸机制除了大量 OH^- 与硝酸根发生的离子交换之外,还有强碱条件下破坏了叔胺基团和硝酸根在 MTPBA 的稳定性,削弱了 MTPBA 的吸附性能。虽然解吸效率与溶液浓度成正比,但从经济效益考虑应选取 $0.5\ \text{mol/L}$ 的盐酸或氯化钠作为解吸剂。

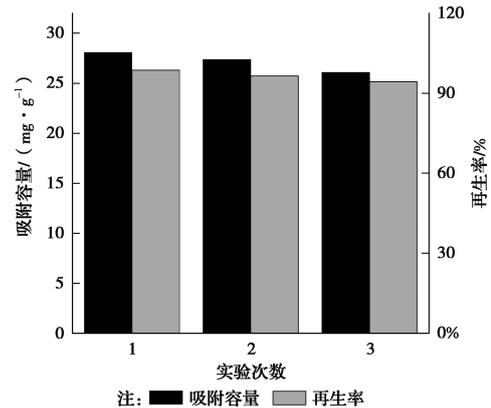


图 8 MTPBA 对吸附硝酸根的吸附-解吸

Fig.8 Adsorption-desorption of adsorbed nitrate by MTPBA

为了进一步研究 MTPBA 的吸附特性,以 0.5 mol/L 盐酸为解吸剂对吸附饱和的 MTPBA 进行 3 次循环吸附-解吸实验,结果如图 8 所示。3 次循环吸附-解吸实验后,MTPBA 对硝酸根的吸附容量仍可达 26.08 mg/g,再生效率为 95.32%。可见,MTPBA 对硝酸根的吸附容量受再生次数影响较小。因此,MTPBA 具有较为稳定的吸附容量及吸附稳定性,可重复使用 2~3 次。由于 MTPBA 是生物质材料在自然界可快速降解,因此,多次使用后的材料可进行填埋或焚烧发电处理。

3 结论

1)直接利用废弃烟末,提出烟末化学改性制备 MTPBA 的方法,通过强碱化预处理、环氧氯丙烷交联醚化、三乙胺叔胺化等改性步骤所制备的 MTPBA 成本低廉,对 NO_3^- 的吸附效率为 96% 左右,直收率可达 72.3%。MTPBA 的解吸再生研究明确了可使用 0.5 mol/L 的盐酸或氯化钠对 MTPBA 进行解吸。MTPBA 具有较为稳定的吸附容量及吸附稳定性,可重复使用 2~3 次。

2)研究强碱预处理时 NaOH 浓度、环氧氯丙烷交联反应温度、交联剂投加量及三乙胺叔胺化反应温度对 MTPBA 制备的影响。适当增加 NaOH 浓度和三乙胺叔胺化反应温度可使最终制得 MTPBA 的吸附能力提升,但产物直收率会下降。交联反应是改性制备过程中重要一步,增加反应温度和适中的交联剂投加量可使碱化纤维素与环氧氯丙烷充分反应,有利于后续叔胺化反应的进行。

3)分析推测烟末化学改性制备 MTPBA 的反应机理,大概分为 3 步:烟末先被 NaOH 碱化去除部分木质素和半纤维素,使纤维素骨架裸露实现烟末活化;环氧氯丙烷作为交联剂在 DMF 反应介质中与碱化纤维素交联醚化形成环氧纤维素醚;在吡啶催化下,环氧纤维素醚再与三乙胺发生叔胺化反应,在烟末纤维素骨架上形成带正电的叔胺基团。

参考文献:

- [1] 黄秦彬. 有机改性铝锰复合氧化物吸附去除水中硝酸根和磷酸根的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
HUANG Q B. Adsorptive removal of nitrate and phosphate from aqueous solution using organo-modified aluminum-manganese binary oxide[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018. (in Chinese)
- [2] KARBALAIE N S, GHOTBI C, TAGHIKHANI V, et al. Experimental study and modeling of supercritical extraction of nicotine from tobacco leaves[J]. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2009, 28(4): 51-59.
- [3] LIU H G, HE H L, CHENG C H, et al. Diversity analysis of the bacterial community in tobacco waste extract during reconstituted tobacco process [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(1): 469-476.
- [4] 柏松,周健齐,唐芹,等. 烟草秸秆活性炭的制备及吸附性能研究[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(13):263-266.
- [5] 万学,赖星,周道晏,等. 改性烟草秸秆对水中刚果红的吸附和解吸[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7007-7011.
WAN X, LAI X, ZHOU D Y, et al. Adsorption and desorption performance of modified tobacco stalks on Congo Red in aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12):7007-7011. (in Chinese)
- [6] 刘媛媛,刘超,陈卓君,等. 不同有机物料的 Cd^{2+} 吸附特性及其对 Cd 污染土壤的修复效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4):705-710.
LIU Y Y, LIU C, CHEN Z J, et al. Effects of three organic materials on Cd^{2+} adsorption capacity and remediation of Cd contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(4):705-710. (in Chinese)
- [7] 罗慰祖,戴漾泓,杨金辉,等. 烟末对铀(VI)的吸附性[J]. 土木建筑与环境工程, 2018, 40(2): 70-76.
LUO W Z, DAI Y H, YANG J H, et al. Adsorption performance of tobacco scrap to U(VI)[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2018, 40(2): 70-76.(in Chinese)
- [8] 王莉,王驰,葛少林等. 再造烟叶的纤维和组织微观结构及热解性能分析[J]. 烟草科技, 2016, 49(10): 66-73.
WANG L, WANG C, GE S L, et al. Analysis of fiber and microstructure and pyrolysis properties of reconstituted tobacco leaves [J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(10): 66-73.(in Chinese)
- [9] 侯轶,胡亚成,李友明,等. 碱性离子液体有效去除烟梗中木质素的研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2017, 44(12):150-156.
HOU W, HU Y C, LI Y M, et al. Effective removal of lignin from stems by alkaline ionic liquids [J]. Journal of Hunan University (Natural Science), 2017, 44(12): 150-156.(in Chinese)
- [10] 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 M X, LI L Q, ZHENG M Y, et al. Effect of alkali treatment on cellulose structure of corn straw[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 35(6): 27-31.(in Chinese)
- [11] 齐晓庆,何华柱,周锡文,等. 改性蔗渣纤维素对糖蜜吸附作用的研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(5): 502-504.

- QI X Q, HE H Z, ZHOU X W, et al. Study on adsorption of molasses by modified bagasse cellulose [J]. *Modern Food Science & Technology*, 2012, 28(5): 502-504.(in Chinese)
- [12] RAVIKANTH P V, SUDHAKAR B, RAMANMURHTY K V. Association of particle size and zeta potential-A case study with propafol injectable lipid emulsion [J]. *Latin American Journal of Pharmacy*, 2017, 36(4): 840.
- [13] SOLIMAN A M, ELWY H M, THIEMANN T, et al. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 58: 264-273.
- [14] BANU H T, MEENAKSHI S. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 1517-1527.
- [15] XU J, PU Y, QI W K, et al. Chemical removal of nitrate from water by aluminum-iron alloys [J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 197-202.
- [16] MAUTNER A, KOBKEATTHAWIN T, BISMARCK A. Efficient continuous removal of nitrates from water with cationic cellulose nanopaper membranes [J]. *Resource-Efficient Technologies*, 2017, 3(1): 22-28.
- [17] BANU H T, MEENAKSHI S. Synthesis of a novel quaternized form of melamine-formaldehyde resin for the removal of nitrate from water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, 16: 81-89.
- [18] WANG T, LIN J J, CHEN Z L, et al. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 83: 413-419.

(编辑 胡玲)