

羧基改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的去除研究

陈梁心铭, 张丽芳, 宋颖韬, 许代兵

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 为提高纤维素对 Ni(II) 的吸附效果, 通过环氧氯丙烷交联和苹果酸羧基化改性, 制备具有良好吸附性能的羧基改性纤维素气凝胶。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线衍射仪系统表征材料羧基化前后的变化, 结果表明, 改性过程实现了纤维素表面羟基与苹果酸中羧基的有效酯化, 所得气凝胶呈现典型的三维蜂窝状多孔结构。通过条件优化实验发现, 当苹果酸与纤维素质量比为 1.75:1、磷酸二氢钠用量为 0.5 g/g、130 °C 反应 210 min 时, 制备的改性纤维素气凝胶在 pH 为 7.0、吸附时间为 120 min 条件下, 对 Ni(II) 的去除率可达 92.61%。动力学及热力学分析结果表明, 苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的吸附过程可由准二级动力学模型描述, 符合 Langmuir 等温吸附模型, 且为自发进行的吸热过程。

关键词: 改性纤维素; 苹果酸; 环氧氯丙烷; 吸附; Ni(II)

中图分类号: X506 文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2025.05.010

Study on the Removal of Ni(II) by Carboxyl-modified Cellulose Aerogels

CHEN Liangxinming, ZHANG Lifang, SONG Yingtao, XU Daibing

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: To improve the adsorption effect of cellulose on Ni(II), carboxyl-modified cellulose aerogels with good adsorption properties were prepared by epichlorohydrin cross-linking and carboxylation modification of malate. Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction were used to characterize the changes before and after carboxylation. Through the condition optimization experiment, it was found that, when the mass ratio of malic acid to cellulose was 1.75:1, the amount of sodium dihydrogen phosphate was 0.5 g/g, and the reaction was 130 °C for 210 min, the removal rate of Ni(II) in the prepared modified cellulose aerogel could reach 92.61% under the conditions of pH = 7.0 and adsorption time of 120 min. The results of kinetic and thermodynamic analysis showed that the adsorption process of Ni(II) by malic acid-modified cellulose aerogel could be described by the quasi-second-order kinetic model, which was in line with the Langmuir isothermal adsorption model and was a spontaneous endothermic process.

Key words: modified cellulose; malic acid; epichlorohydrin; adsorption; Ni(II)

现代化工业的快速发展导致重金属污染日益严重, 已成为当今世界严峻的环境问题^[1]。自然环境中的镍主要来源于矿业开采、金属加工、工业

废料处理等环节^[2], 人体摄入过量的镍会损伤神经系统、消化系统及心脑血管等脏器, 并可致癌^[3-5]。含镍废料(主要为含镍废水)的处理是当

前重金属污染治理的重要研究内容之一。

现阶段比较典型的重金属废水处理方法主要有物理吸附法、化学沉淀法、藻类及微生物治理法^[6-8]、热等离子体技术^[9]、电容去离子技术^[10]、膜分离技术^[11]等。相较于其他处理方法,吸附法凭借其显著的经济性优势、较高的操作效能以及突出的环境友好性,成为环境工程领域的研究热点,特别是新型吸附材料的研究在持续推进。

纤维素基气凝胶作为新型环境功能材料,因其结合了天然纤维素的可再生特性与气凝胶材料的三维多孔结构优势,成为纤维素研究重点方向之一^[12]。Wang等^[13]创新性地采用原位共沉淀法结合两步氧化工艺,成功制备了羧基功能化磁性纤维素气凝胶,该材料在常温条件(25℃)下对Cu(II)的饱和吸附量达到73.70 mg/g。Hu等^[14]制备了交联型羧化纳米纤维素-海藻酸钠复合水凝胶珠,用于吸附溶液中的Pb(II),吸附2 h时吸附容量即可达到254.89 mg/g,最大吸附容量高达338.98 mg/g。Xu等^[15]采用双羧化策略,通过壳聚糖与纤维素在2% CaCl₂溶液中螯合,制备了三维网络微球,其对Pb(II)的饱和吸附容量可达334.92 mg/g。

本文以微晶纤维素为原材料、环氧氯丙烷为交联剂、磷酸二氢钠为催化剂,制备羧基改性纤维素气凝胶。通过扫描电镜、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪对苹果酸改性纤维素气凝胶进行表征。通过吸附实验研究苹果酸添加量、磷酸二氢钠用量、交联反应温度等制备条件与吸附操作条件(溶液pH、吸附材料投加量等)对改性纤维素气凝胶吸附Ni(II)的影响,并对吸附过程进行动力学及热力学分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

微晶纤维素,医药级,山东优索化工科技有限公司;DL型苹果酸,分析纯,上海医药集团股份有限公司;氢氧化钠、磷酸二氢钠、环氧氯丙烷,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硝酸镍,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苹果酸改性纤维素气凝胶的制备

称量1 g微晶纤维素,加至氢氧化钠、尿素和水(质量比为7:12:81)组成的混合溶液中;经超声处理后在冷冻干燥机(SCIENTZ-10N型,宁波

新芝生物科技股份有限公司)中降温至-14℃;取出融化后转移至磁力搅拌器(DF-101D集热型,巩义市予华仪器有限责任公司)中,在50℃条件下加入5 mL环氧氯丙烷,搅拌30 min后生成水凝胶;在水凝胶中加入苹果酸1.75 g、磷酸二氢钠0.5 g,并移至烘箱中,设置温度为130℃,反应时间为210 min;将反应产物洗至中性后,通过冷冻干燥获得苹果酸改性纤维素气凝胶。

1.2.2 改性纤维素气凝胶对Ni(II)的吸附

称取50 mg苹果酸改性纤维素气凝胶置于锥形瓶中,加入50 mL浓度为20 mg/L、已调节pH的Ni(II)溶液,在温度为30℃、转速为130 r/min的振荡条件下吸附120 min。测得吸附后Ni(II)浓度,根据公式(1)计算苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的去除率和平衡吸附量。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: R 为苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的吸附去除率,%; C_0 和 C_e 分别为吸附前后Ni(II)的浓度,mg/L; q_e 为苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的平衡吸附量,mg/g; V 为Ni(II)溶液体积,L; m 为苹果酸改性纤维素气凝胶质量,g。

1.2.3 材料的表征

使用德国卡尔·蔡司的Gemini SEM 300型扫描电镜(SEM)观察纤维素气凝胶改性前后的微观结构;利用美国PE公司的Frontier傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析化学结构变化;通过德国Bruker公司的D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)对改性气凝胶的物相进行鉴定。

2 结果与讨论

2.1 苹果酸改性纤维素气凝胶的表征

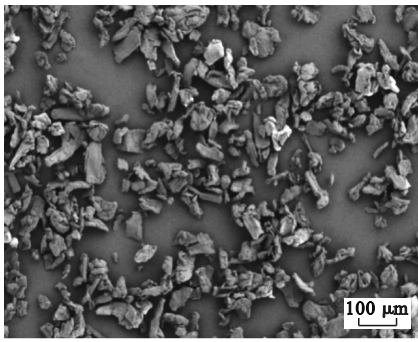
2.1.1 SEM分析

对纤维素及苹果酸改性纤维素气凝胶进行SEM分析,结果如图1所示。

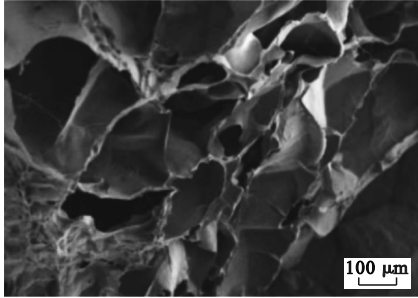
由图1(a)可以看出,纤维素为不规则棒状或片状结构。由图1(b)可见,经苹果酸改性后的纤维素气凝胶具有蜂窝状结构,且孔隙发达、孔壁表面光滑。

2.1.2 FTIR分析

对苹果酸、苹果酸改性纤维素气凝胶和纤维素进行FTIR分析,结果如图2所示。



(a) 纤维素



(b) 苹果酸改性纤维素气凝胶

图 1 纤维素和苹果酸改性纤维素气凝胶 SEM 图

Fig. 1 SEM images of cellulose and malic acid-modified cellulose aerogel

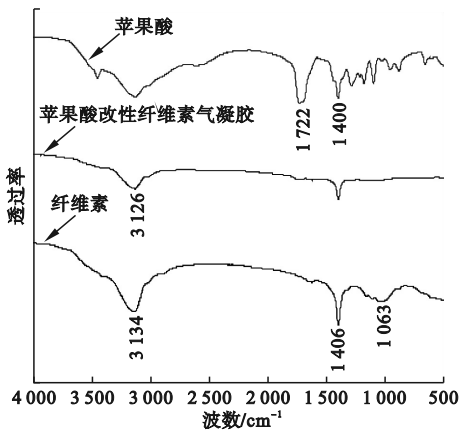


图 2 苹果酸、苹果酸改性纤维素气凝胶和纤维素的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of malic acid, malic acid-modified cellulose aerogel and cellulose

由图 2 可见:纤维素在 3134 cm^{-1} 处的特征峰为羟基—OH 的伸缩振动峰, 1406 cm^{-1} 处为羟基—OH 的弯曲振动峰, 1063 cm^{-1} 处对应糖苷基中 C—O—C 伸缩振动产生的特征峰;苹果酸在 1722 cm^{-1} 处的特征峰为其表面羧基中 C=O 的伸缩振动峰, 1400 cm^{-1} 处为—COO⁻ 对称伸缩振动谱带;苹果酸改性纤维素气凝胶在 1722 cm^{-1} 处的峰为酯羰基特征峰^[16], 在 3126 cm^{-1} 处的特征峰为—OH 伸缩振动峰, 峰的强度较纤维素明显减弱, 说明纤维素表面的羟基与苹果酸上的羧基

成功发生酯化反应^[17]。

2.1.3 XRD 分析

对纤维素、纤维素气凝胶和苹果酸改性纤维素气凝胶进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。

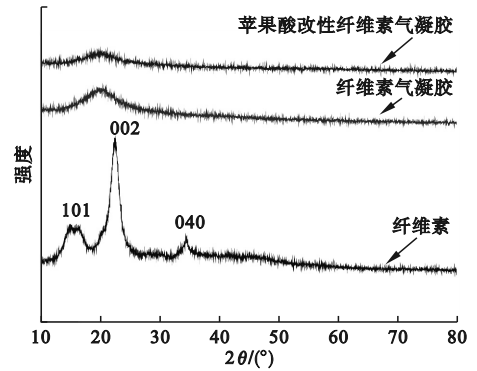


图 3 纤维素、纤维素气凝胶和苹果酸改性纤维素气凝胶的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of cellulose, cellulose aerogel and malic acid-modified cellulose aerogel

由图 3 可见:纤维素的 XRD 图谱展示出了纤维素 I 型的标准结晶形态, 在衍射角 15.1° 、 22.5° 和 34.5° 处出现的衍射峰分别对应纤维素 I 型结构的(101)、(002)和(040)晶面;相较于纤维素的 XRD 图谱,纤维素气凝胶的 XRD 图谱发生显著变化,其中(101)和(040)晶面的特征峰完全消失,原本在 22.5° 处的(002)晶面特征峰被 19.9° 处的特征峰代替,且强度减弱,该位置衍射峰对应纤维素 II 型的(110)晶面^[18]。上述结果表明,纤维素气凝胶的晶体结构发生了根本性变化,从 I 型变为 II 型。苹果酸改性纤维素气凝胶与纤维素气凝胶的特征峰类似,且在 22.5° 处的衍射峰强度更弱,继续向小衍射角方向偏移。纤维素气凝胶和苹果酸改性纤维素气凝胶的纤维素结晶结构均被破坏,且晶面间距变大。

2.2 改性条件对去除率的影响

2.2.1 苹果酸用量

苹果酸用量取为 $0\sim 2.0\text{ g/g}$ (单位 g/g 表示相对于 1 g 原料纤维素的用量), 催化剂磷酸二氢钠的用量为 0.5 g/g , 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 120 min , 制得苹果酸改性纤维素气凝胶并测试其对 Ni(II) 的去除效果, 结果见图 4 所示。

由图 4 可见:未改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的去除率较低;随着苹果酸用量的增加,去除率先明显提高,然后缓慢增长,当苹果酸用量为 0.5 g/g 时,去除率提升至 58.55% , 苹果酸用量为 1.75 g/g 时,去除率达到 65.57% ;此后继续增加苹果酸用

量,去除率反而下降。这是因为苹果酸用量增加,更多的羧基接枝到纤维素分子链上,提供的活性吸附位点也随之增多,故吸附量增加;但当接枝的苹果酸过量时,可能会占据部分活性位点或者改变气凝胶的孔隙结构,从而阻碍Ni(II)与活性位点的接触,造成吸附量减少。适宜的苹果酸用量为1.75 g/g。

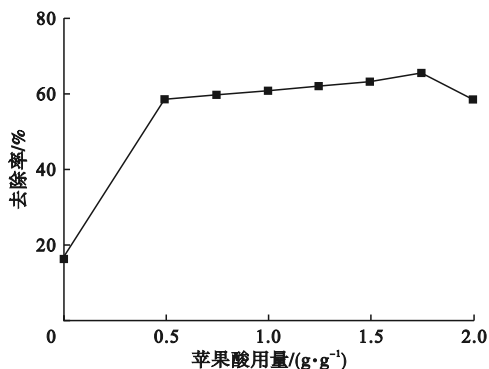


图4 苹果酸用量对Ni(II)去除率的影响

Fig. 4 Effect of malic acid dosage on the removal rate of Ni(II)

2.2.2 磷酸二氢钠用量

苹果酸用量取为1.75 g/g,改变磷酸二氢钠用量(0~0.625 g/g),在120 ℃下反应120 min,制得苹果酸改性纤维素气凝胶并测试其对溶液中Ni(II)的去除效果,结果如图5所示。

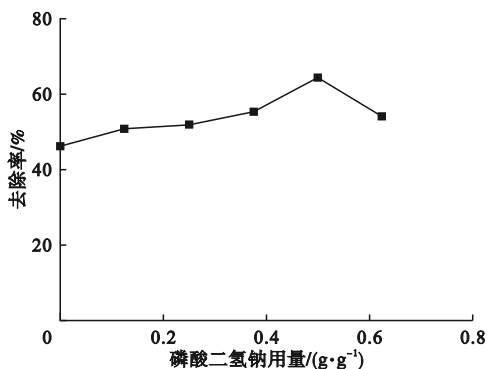


图5 磷酸二氢钠用量对Ni(II)去除率的影响

Fig. 5 Effect of sodium dihydrogen phosphate dosage on the removal rate of Ni(II)

由图5可见,加入磷酸二氢钠后,苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的去除率先增大后有所减小,当磷酸二氢钠用量为0.5 g/g时,改性纤维素气凝胶对Ni(II)的去除率最高,为64.55%。催化剂过量会使吸附剂上的活性位点被覆盖,导致吸附不充分,对Ni(II)的去除率下降。适宜的磷酸二氢钠用量为0.5 g/g。

2.2.3 交联温度

苹果酸用量取为1.75 g/g,磷酸二氢钠用量取为0.5 g/g,采用不同的交联反应温度(100~

150 ℃)制备苹果酸改性纤维素气凝胶,并测试其对Ni(II)的去除效果,结果如图6所示。

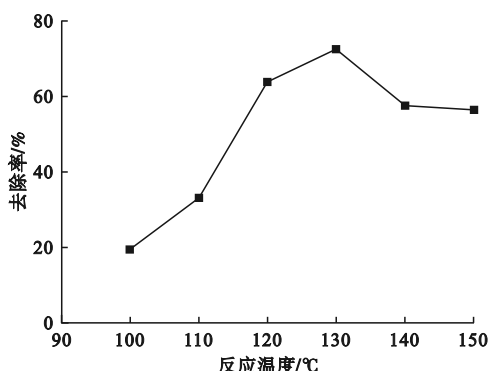


图6 反应温度对Ni(II)去除率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on Ni(II) removal rate

由图6可见,反应温度对苹果酸改性纤维素气凝胶的吸附性能影响较大。当反应温度由100 ℃升至130 ℃时,苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的去除率从19.66%显著提升至72.48%,这归因于温度升高促进了酯化反应进程,使更多羧基官能团成功接枝到纤维素骨架上,增强了材料对重金属离子的络合能力。当温度超过130 ℃时,Ni(II)去除率有所下降,这是因为过高的温度会破坏苹果酸改性纤维素气凝胶结构的稳定性。适宜的交联反应温度取为130 ℃。

2.2.4 反应时间

苹果酸用量取为1.75 g/g,磷酸二氢钠用量取为0.5 g/g,反应温度为130 ℃,在不同的交联反应时间(15~270 min)下制备苹果酸改性纤维素气凝胶,测试其时Ni(II)的去除效果,结果如图7所示。

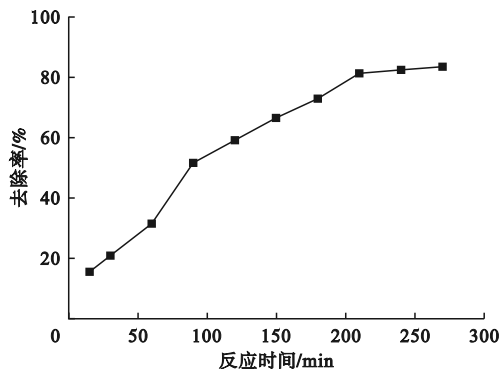


图7 反应时间对Ni(II)去除率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on Ni(II) removal rate

由图7可见:反应时间由15 min增至210 min时,苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的去除率由15.68%快速增加至81.60%;反应时间超过210 min后,Ni(II)的去除率增加较缓。这是因为

随着时间增加,反应更加充分,形成更多的吸附位点,但时间过长,可能导致生成的酯羰基发生水解。适宜的反应时间取为 210 min。

综上可得,在苹果酸用量为 1.75 g/g、磷酸二氢钠用量为 0.5 g/g、反应温度为 130 °C、反应时间为 210 min 时制得的苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的去除率较高,为 81.60%。

2.3 Ni(II) 溶液初始 pH 对去除率的影响

基于 2.2 节优化的条件制备苹果酸改性纤维素气凝胶,控制吸附剂投加量为 20 mg、吸附温度为 30 °C,调节 Ni(II) 溶液初始 pH 为 1.0~8.0,研究溶液酸碱度对 Ni(II) 去除率的影响,结果如图 8 所示。

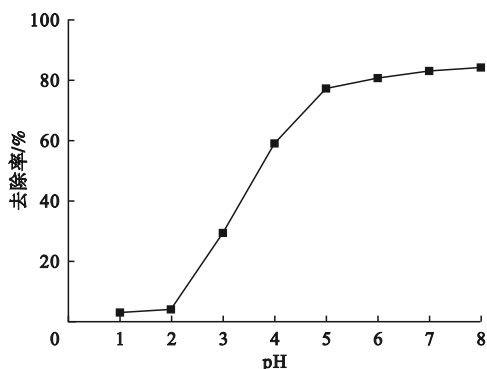


图 8 pH 对 Ni(II) 去除率的影响

Fig. 8 Effect of pH on Ni(II) removal rate

由图 8 可见,随着溶液 pH 增加,苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的去除率增大。当 pH 从 1.0 增至 7.0 时,去除率由 3.15% 上升至 83.24%, pH 继续增至 8.0 时,去除率小幅提升至 84.40%。这是因为随着 pH 升高,羧酸基团($-\text{COOH}$)逐渐解离为带负电的羧酸根($-\text{COO}^-$),增强了材料表面的离子交换能力和络合作用。当 pH 超过 8.0 时, Ni(II) 可能会与 OH^- 生成沉淀或络合物^[19],对吸附造成干扰。故适宜的 pH 选择为 7.0。

2.4 吸附剂投加量对去除率的影响

保持吸附温度为 30 °C、溶液初始 pH 为 7.0,采用优化条件下制备的苹果酸改性纤维素气凝胶

吸附 Ni(II),考察其投加量(10~100 mg)对 Ni(II) 去除率的影响,结果如图 9 所示。

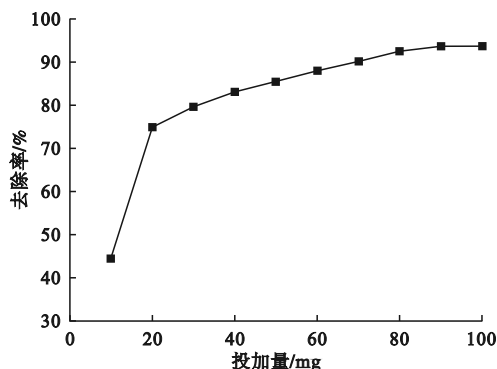


图 9 吸附剂投加量对 Ni(II) 去除率的影响

Fig. 9 Effect of adsorbent dosage on Ni(II) removal rate

由图 9 可见,当吸附剂投加量从 10 mg 增至 80 mg 时,其对 Ni(II) 的去除率由 44.55% 提升至 92.61%。吸附剂的投加量增加,可为 Ni(II) 提供更多的吸附位点,故去除率升高;当投加量超过 80 mg 时,溶液中 Ni(II) 已被基本去除,去除率增加不再明显。适宜的改性纤维素气凝胶投加量选择为 80 mg。

2.5 吸附动力学分析

在 Ni(II) 溶液初始 pH 为 7.0、苹果酸改性纤维素气凝胶用量为 80 mg 时,吸附温度分别取为 30、35、40 °C,使用最佳条件下制备的苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 进行吸附,分别采用 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附结果进行拟合,模型方程如式(3)和式(4)所示。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

根据拟合结果计算动力学相关参数,结果如表 1 所示。

表 1 动力学参数

Table 1 Kinetic parameters

温度/°C	准二级动力学模型			Lagergren 准一级动力学模型		
	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
30	0.001 58	20.87	0.999 3	0.093 2	8.73	0.985 4
35	0.001 69	20.68	0.997 7	0.074 2	8.66	0.787 9
40	0.001 70	21.42	0.999 1	0.063 4	9.05	0.696 9

由表 1 可知,不同温度下准二级动力学模型的可决系数均大于准一级动力学模型,且均在

0.99 以上,故苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的吸附过程可由准二级动力学模型描述。

2.6 等温吸附模型

最佳条件下制备的苹果酸改性纤维素气凝胶用量为 80 mg, Ni(II) 溶液初始 pH 为 7.0, 吸附温度分别取为 30、35 和 40 °C, 在 Ni(II) 溶液初始浓度分别为 10、20、30、40、60、80、100 mg/L 下进行等温吸附实验, 得到等温吸附曲线如图 10 所示。

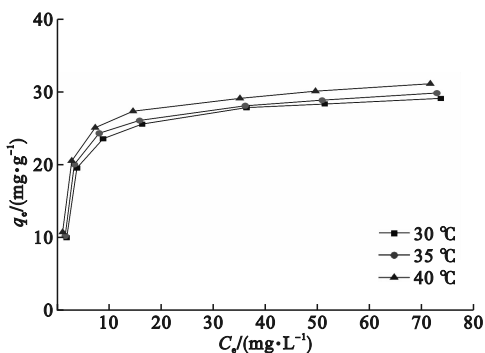


图 10 苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的等温吸附曲线

Fig. 10 Adsorption isotherm curves of Ni(II) on malic acid modified cellulose aerogel

由图 10 可见, 不同温度下苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的吸附行为呈现相似的变化规律。温度一定时, 随着 Ni(II) 溶液的初始浓度增加(平衡浓度的变化规律与初始浓度一致), 苹果酸改性纤维素气凝胶的平衡吸附量明显增加; 在相同的初始浓度下, 随着吸附温度升高, 平衡吸附量也增加。采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型^[20]对测得的等温吸附数据进行拟合, 模型方程如式(5)和式(6)所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

式中: q_0 为苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的饱和吸附量, mg/g; b 、 K_F 、 n 均为吸附常数。拟合结果如表 2 所示。

表 2 Langmuir 模型和 Freundlich 模型相关参数

Table 2 Langmuir and Freundlich models related parameters

温度/°C	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	n	K_F	R^2	$b/$ (L·mg ⁻¹)	$q_0/$ (mg·g ⁻¹)	R^2
30	4.14	5.84	0.735 7	0.355 1	30.00	0.999 6
35	4.62	5.94	0.777 9	0.390 4	30.52	0.999 3
40	4.62	6.36	0.777 9	0.434 7	31.68	0.999 3

由表 2 可知, 采用 Langmuir 模型拟合的可决

系数在三个吸附温度下均大于 0.99, 明显高于 Freundlich 模型, 表明苹果酸改性纤维素气凝胶对 Ni(II) 的吸附符合 Langmuir 模型。

2.7 吸附过程热力学性质变化

利用等温吸附数据, 根据式(7)~(9)^[21]对苹果酸改性纤维素气凝胶吸附 Ni(II) 的热力学性质变化进行计算。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (8)$$

$$K = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (9)$$

式中: ΔG^0 为吸附过程的吉布斯自由能变化, J/mol; R 为理想气体常数, J/(mol·K); T 为热力学温度, K; K 为热力学平衡常数; ΔH^0 为吸附过程的焓变, J/mol; ΔS^0 为吸附过程的熵变, J/(mol·K)。

计算得到吸附热力学相关数据, 如表 3 所示。

表 3 吸附热力学相关数据

Table 3 Thermodynamic datas of adsorption

T/K	K	$\Delta G^0/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^0/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H^0/$ (kJ·mol ⁻¹)
303	3.61	-3.235		
308	3.90	-3.486	69.20	20.98
313	4.52	-3.927		

由表 3 可知: 苹果酸改性纤维素气凝胶在不同温度下对 Ni(II) 吸附过程的 ΔG^0 均为负值, 说明该吸附过程为自发过程, ΔG^0 的绝对值随温度升高呈单调递增趋势, 说明温度升高可增大吸附过程的热力学驱动力; 吸附过程的 ΔS^0 为正值, 表明吸附过程为熵增过程^[22]; 吸附过程的 ΔH^0 为正值, 说明该吸附过程为吸热过程, 升高温度有利于吸附。

3 结论

1) 制备了苹果酸改性纤维素气凝胶, 通过 SEM、FTIR、XRD 对其进行表征, 结果显示, 改性纤维素气凝胶表面光滑、具有蜂窝状结构, 纤维素晶体结构发生改变, 其表面羟基成功参与反应。

2) 在苹果酸用量为 1.75 g/g、磷酸二氢钠用量为 0.5 g/g、交联反应温度为 130 °C、反应时间为 210 min 的条件下制备苹果酸改性纤维素气凝胶, 并用于溶液中 Ni(II) 的吸附, 当其用量为 80 mg、初始溶液 pH 为 7.0 时, 对 Ni(II) 的去除率可达到 92.61%。

3) 苹果酸改性纤维素气凝胶对Ni(II)的吸附更符合Langmuir等温吸附模型,且吸附过程为自发吸热过程,其动力学行为可由准二级动力学模型描述。

参考文献(References):

[1] 曹文庚,王妍妍,张栋,等.工业废水去除重金属技术的研究现状与进展[J].中国地质,2023,50(3):756-776.
CAO W G, WANG Y Y, ZHANG D, et al. Research status and new development on heavy metals removal from industrial wastewater[J]. Geology in China, 2023, 50(3):756-776. (in Chinese)

[2] 朱建龙,徐伟杰,郭硕斌,等.水体重金属污染危害及治理技术[J].现代农业科技,2022(6):129-132.
ZHU J L, XU W J, GUO S C, et al. Hazard of heavy metal pollution in water and its treatment technology[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2022(6):129-132. (in Chinese)

[3] LIU L, WANG J L, ZHAI J R, et al. Regional disparities and technological approaches in heavy metal remediation; a comprehensive analysis of soil contamination in Asia[J]. Chemosphere, 2024, 366:143485.

[4] PRIYA L, SIDDIK A M, VARGHESE G K. Source apportionment and pollution assessment of heavy metals in an urban waterbody[J]. Chemical Engineering & Technology, 2024, 47(8):1174-1180.

[5] KARIM B A, MAHMOOD G, HASIJA M, et al. Assessment of heavy metal contamination in groundwater and its implications for dental and public health[J]. Chemosphere, 2024, 367:143609.

[6] 王悦,杜小雨,黄鑫,等.废水中重金属离子的处理方法及研究现状[J].印染,2023,49(9):91-96.
WANG Y, DU X Y, HUANG X, et al. Treatment methods and research status of heavy metal ions in wastewater[J]. China Dyeing & Finishing, 2023, 49(9):91-96. (in Chinese)

[7] 王军.废水中重金属离子回收的现状研究[J].清洗世界,2023,39(3):66-68.

[8] 杨旭,历新宇,周娟苹,等.含重金属离子废水处理技术研究进展[J].材料导报,2023,37(9):60-69.
YANG X, LI X Y, ZHOU J P, et al. Technological advances in the removal of heavy metal ions from wastewater[J]. Materials Reports, 2023, 37(9):60-69. (in Chinese)

[9] ZHOU Y, ZHU L Q, YANG B M, et al. Heavy metal migration regimes in the production of syngas from solid waste by thermal plasma treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461:132698.

[10] DIAN X M, HAO J Y, ZHANG Z A, et al. Heavy metal removal performance of capacitive deionization technology studied by machine learning[J]. Engineering Research Express, 2024, 6(3):035002.

[11] NOMPUMELELO K S M, EDWARD N N, MUTHUMUNI M, et al. Fabrication, modification, and mechanism of nanofiltration membranes for the removal of heavy metal ions from

wastewater[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(33):e202300741.

[12] 罗竞,肖长焯.纤维素基气凝胶及其在水处理中的应用研究进展[J].化工环保,2024,44(4):463-468.
LUO J, XIAO C Y. Research progress of cellulose-based aerogel and its application in water treatment[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(4):463-468. (in Chinese)

[13] WANG X, JIANG S J, CUI S, et al. Magnetic-controlled aerogels from carboxylated cellulose and $MnFe_2O_4$ as a novel adsorbent for removal of Cu(II)[J]. Cellulose, 2019, 26(8):5051-5063.

[14] HU Z H, OMER A M, OUYANG X K, et al. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb(II) from aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108:149-157.

[15] XU X Y, OUYANG X K, YANG L Y. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using crosslinked carboxylated chitosan/carboxylated nanocellulose hydrogel beads[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322:114523.

[16] DU Z L, ZHENG T, WANG P, 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]. Bioresource Technology, 2016, 201:41-49.

[17] ZHANG K, LI Z J, DENG N P, et al. Tree-like cellulose nanofiber membranes modified by citric acid for heavy metal ion(Cu^{2+}) removal[J]. Cellulose, 2019, 26(2):945-958.

[18] LI H M, HUANG J Y, SHEN S, et al. Superhydrophobic sodium alginate/cellulose aerogel for dye adsorption and oil-water separation[J]. Cellulose, 2023, 30(11):7157-7175.

[19] PUTRI K N A, CHINPA W. Carboxyl-modified lignocellulose biomass of *Moringa oleifera* pod husk for effective removal of cationic dyes in single and binary dye systems[J]. Desalination and Water Treatment, 2021, 243:294-304.

[20] 吴操,张丽芳,宋轩宇,等.改性壳聚糖对Ni(II)的吸附性能研究[J].沈阳理工大学学报,2024,43(6):48-54.
WU C, ZHANG L F, SONG X Y, et al. Study on the adsorption performance of modified chitosan on Ni(II)[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2024, 43(6):48-54. (in Chinese)

[21] 冯子仪,张丽芳.丁二酸改性酵母菌对水中Ni(II)的吸附研究[J].沈阳理工大学学报,2023,42(4):62-68,74.
FENG Z Y, ZHANG L F. Study on the adsorption of Ni(II) in water by succinic acid modified yeast[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2023, 42(4):62-68,74. (in Chinese)

[22] 孙志勇,张宇辰,吴喜军.聚乙烯亚胺交联膨润土对水中Cr(VI)的吸附性能与机制[J].复合材料学报,2025,42(2):949-960.
SUN Z Y, ZHANG Y C, WU X J, et al. Adsorption performance and mechanism of polyethyleneimine cross-linked bentonite for Cr(VI) in aqueous solution[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(2):949-960. (in Chinese)

(责任编辑:宋颖韬)