



氧化法改性玉米秸秆及其对 Cu(II) 的 吸附综合实验

王献玲^{1,2}, 王晓科¹, 吕建行¹, 焦运红¹, 黄洁¹, 韩冰¹, 秦江雷^{1*}

(1. 河北大学 化学与材料科学学院, 保定 071002; 2. 河北大学 化学国家级实验教学示范中心, 保定 071002)

摘要: 为促进学生掌握吸附法处理水中重金属污染的科研技术, 寻找秸秆资源化新途径, 设计了新型部分氧化法改性玉米秸秆(CS)及其对 Cu(II) 的吸附综合实验。实验分别在 O₂ 和 N₂ 气氛, 140~220 °C 下改性 CS, 以 Cu(II) 为重金属目标物。通过氧化法改性的 CS 表面酸碱官能团含量的明显增加, 有效提高了 Cu(II) 的吸附量。结果表明: 随改性温度升高, O₂ 气氛改性秸秆(以 CS-气氛-温度命名)CS-O₂-T 的总酸值、酚羟基、内酯基和总碱值的含量明显高于 N₂ 改性 CS-N₂-T。改性温度 220 °C 时, CS-O₂-220 对 Cu(II) 的吸附量比 CS-N₂-220 提高 34.5%, 为原始 CS 的 2.2 倍。扫描电子显微镜(SEM)、比表面-孔径分布测试仪(BET)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析研究表明改性 CS 对 Cu(II) 的吸附主要是以内酯基、酚羟基和芳香结构为主的官能团与 Cu(II) 发生了络合作用和阳离子- π 配位。实验帮助学生构建了吸附法处理废水中重金属的理论知识, 掌握了秸秆改性的实验技能, 培养了学生的科研创新能力。

关键词: 玉米秸秆; 氧化改性; 吸附; 铜离子; 官能团

中图分类号: X52, X71

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20240481

Comprehensive Experiment of Oxidative Modification of Corn Straw and Its Adsorption of Cu (II)

WANG Xianling^{1,2}, WANG Xiaoke¹, LYU Jianxing¹, JIAO Yunhong¹, HUANG Jie¹, HAN Bing¹, QIN Jianglei^{1*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. National Chemical Experimental Teaching Demonstration Center, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Corn straw (CS) is a resourceful adsorption material that can be prepared easily at low cost and exhibits high specific surface area. However, in the adsorption of heavy metals it has limitations, such as unstable properties and small adsorption capacity. The adsorption capacity can be enhanced by modifying surface microstructure, such as increasing functional group content or enriching specific surface and pore structure. However, the toxic reagent, complicated process, long cycle, intense reaction conditions and high preparation cost have become the limitations of modification. New economic and sustainable technologies are urgently required to convert postharvest residues into value-added products with minimal impact on the environment. A low-temperature oxidation method has been suggested as an economic and effective strategy for turning biomass into environmental remediation materials. The CS were modified in O₂ and N₂ atmospheres from 140 to 220 °C, respectively, and Cu(II) was used as the heavy metal target. With the increase of modification temperature, the contents of total acid value, phenolic hydroxyl group, lactone group and total base value of CS (CS-O₂-T) modified at O₂ atmosphere were significantly higher than those modified by N₂ (CS-N₂-T). At the modified temperature of 220 °C, the adsorption capacity of Cu(II) by CS-O₂-220 is 34.5% higher than that by CS-N₂-220, which is 2.2 times of original CS. The results demonstrate that acid-base functional groups on the surface of CS were increased significantly, and the adsorption capacity of Cu(II) was effectively increased after modified by oxidation. The results of SEM, BET, FTIR and XPS prove that the adsorption of Cu(II) is mainly due to the complexation and cation- π coordination of endoester group, phenolic hydroxyl group and aromatic structure by modified CS. This experiment helps students construct their theoretical knowledge such as the adsorption treatment of heavy metals in wastewater and master the experimental skills of straw modification, and it also cultivates their scientific research and innovation ability.

Key words: corn straw; oxidative modification; adsorption; copper ions; functional group

收稿日期: 2024-09-26

基金项目: 2024 年河北大学大学生创新创业项目(DC2024161); 河北省教改项目——一流专业背景下材料化学专业人才培养模式创新的探索与实践(2025GJJG042)。

作者简介: 王献玲, 硕士, 实验师, 主要从事本科实验教学和农作物秸秆改性及应用研究。E-mail: jiaoxuan606@163.com

* 通信作者: 秦江雷, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料及水凝胶研究。E-mail: qinhu@iccas.ac.cn

吸附法作为水体中重金属污染物常见的去除方法,具有成本低、适用范围广、反应速度快、可适应不同反应条件等优点^[1-2]。生物秸秆作为农业的副产品,具有资源丰富、价格低廉、可再生性强等特点,且秸秆的纤维素分子链上含有丰富的羟基、羧基和氨基,可为重金属的吸附提供活性位点^[3]。但秸秆若作为吸附剂直接应用,其所含可溶性有机物会使水的化学需氧量和生物需氧量提高而受到限制^[4]。如原始玉米秸秆(CS)用于处理重金属废水时存在性质不稳定、吸附量偏小等问题^[5]。改性玉米秸秆^[6]可以在一定程度上提高重金属的吸附能力,但部分改性需要引入有毒或挥发性有机试剂,存在工艺复杂、周期长、反应条件较剧烈、制备成本较高等缺点。因此,常将秸秆在高温(大于400℃)缺氧的环境下热解制备成生物炭^[7-8]作为吸附剂,通常认为生物炭表面积大、孔结构丰富,可以通过扩散、表面吸附等作用去除环境中的重金属^[9]。但当污染物浓度较低时,强的结合力至关重要,文献^[10]报道,生物炭表面的-COOH和-OH在Ni(II)和Zn(II)的处理中发挥着重要作用。文献^[11]证实经220~240℃氧化改性小麦秸秆对Cd(II)的吸收率与材料表面的酸性与碱性基团总量存在强的线性关系,可见能提供结合位点的官能团含量是影响吸附能力的关键因素之一。但随着热解温度升高,生物炭表面的官能团数量急剧降低(-COOH,-OH等)^[12],导致生物炭对污染物的吸附容量有限。如在500℃下解热花生壳和200℃下解热松木屑为原料制备的生物炭对Cu(II)的吸附量分别仅为6.3 mg/g和1.1 mg/g^[13]。为提高生物炭的有效官能团含量,常用化学改性(酸、碱、高分子聚合物改性)、物理改性(气体活化)、金属改性(铁、锰改性)和矿物质改性等^[14]方法对其进行活化,不仅增加生产成本,有些还要以牺牲环保为代价。

部分氧化改性主要是通过对秸秆中纤维素的羟基发生氧化作用引入醛基、羰基、羧基等官能团,这些官能团通过氧原子配位或静电作用对重金属离子起到良好的捕集效果^[15]。本课题组利用空气中的O₂作为氧化剂在低于250℃下热改性小麦秸秆,有效提高了麦秸的-COOH,-OH,内酯基等含量官能团含量,对重金属Cd(II)的吸附量较原秸秆提高了近5倍^[11]。该工艺操作简单、无毒性副产品,以空气中的O₂作为氧化剂,来源广成本低,经低温(200℃左右)热处理后显著增加

秸秆表面的官能团含量,更加节能环保,具有良好的发展前景^[16-17]。本文设计了针对本科生开展的部分氧化改性玉米秸秆及其对Cu(II)的吸附综合实验,以玉米秸秆(CS)为原料,分别在N₂和O₂气氛下热处理所得改性玉米秸秆,并以Cu(II)作为水中重金属代表,通过同步热分析仪(TG-DSC)、勃姆(Boehm)滴定法、FTIR、XPS、SEM、BET等表征,对比不同气氛、温度下所得改性玉米秸秆性能的差异以及对Cu(II)的吸附。构建制备条件与改性秸秆性能和吸附容量间的关系,提高学生的科研探索能力与综合创新意识,为秸秆的低温改性以及水污染修复方面的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 改性秸秆的制备

选取河北省望都县民得富公司试验田的玉米秸秆(CS),风干研磨后取60~80目粉体作为原料。将200 g CS粉体放入自制的5 L旋转炉中,关闭炉门、启动旋转,以200 mL/min的流速通氧气10 min后,开启3×300 W的红外加热管,达设定温度后恒温3 h后停止加热,保持通气状态使炉温降至室温后出料,制得CS-O₂-T系列改性样品。将O₂改为N₂,重复上述操作制得CS-N₂-T系列改性样品,按式(1)计算产率:

$$\text{产率} = \frac{m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为CS的质量,单位g; m_t 为改性CS产品的质量,单位g。

1.2 改性秸秆的表征

采用同步热分析仪(STAR,梅特勒)分别于O₂和N₂气氛下,升温速率为10℃/min,记录30~700℃范围内CS的TG-DCS曲线。采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10,赛默飞)扫描次数32,分辨率4,数据间隔1.929/cm,获取样品在波数范围4 000/cm~400/cm的反射光谱数据。采用比表面积及孔径分析仪(V-sorb2800P,金埃谱)获取N₂为吸附质的吸附和解吸数据,再利用BJH和DFT方程计算材料的比表面积、孔径分布。采用X射线光电子能谱仪(Axis Ultra DLD, KRATOS)对样品的元素组成及价态进行分析。

1.3 改性秸秆对Cu(II)的吸附实验

在室温20℃温度下,以1.63 mmol/L的CuSO₄(分析纯)溶液为模拟废水;准确称取0.100 g

的改性秸秆加入到 25.00 mL 的 CuSO_4 溶液中, 180 r/min 震荡 24 h, 过滤后用 AA-6880 原子吸收分光光度计测定剩余 Cu(II) 含量, 并按式(2)计算 Cu(II) 的吸收量:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_f 分别代表溶液中 Cu(II) 的初始浓度和平衡浓度, 单位 mg/L ; V 是溶液总体积, 单位 L ; q 为平衡时 Cu(II) 吸附量, 单位 mg/g ; m 是样品质量, 单位 g 。

pH 值对 Cu(II) 的吸收影响测定: 在 50 mL 的离心管中放入 1.63 mmol/L 的 CuSO_4 溶液 25 mL, 采用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节溶液, pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0, 于 180 r/min 震荡 24 h, 过滤后用 AA-6880 原子吸收分光光度计测定剩余 Cu(II) 含量, 并按式(2)计算 Cu(II) 的吸收量。

样品 pH 值与官能团含量测定: 按样品/蒸馏水=1.00 g/10.00 mL 混合, 180 r/min 振荡 24 h 后取滤液测定 pH 值。酸碱官能团含量采用 Boehm 滴定法^[18] 分别测定。pH 值和酸碱官能团含量测定均用电位滴定仪(ZDJ-4B, 中国雷磁)完成, 为真实体现实验结果的精度, 每个实验重复 3 次, 数据给出的形式是平均值±标准偏差。

2 结果和讨论

2.1 秸秆的热分析与产率

如图 1(a)所示, 玉米秸秆的热分析曲线可分为 4 个阶段。

1) 低于 160 °C 时, 出现微量失重(约 10%),

对应 DSC 有小的吸热峰, 可归属为秸秆所含的水分及其他小分子物质的挥发。

2) 第 2 阶段 CS 出现一个剧烈失重; N_2 气氛条件下 160~300 °C 区间, 失重约 44%, 可归属于纤维素和半纤维素被大量分解生成挥发物和固定碳; 而在 O_2 气氛条件下 160~270 °C 区间, 失重约 46%, 则归属为纤维素和半纤维素被氧化生成固定碳和小分子挥发物, 对应的 DSC 曲线在 200 °C 左右开始出现一个大的放热峰。

3) 第 3 阶段, N_2 气氛条件下在 300~500 °C 区间失重率迅速减缓, 失重约 16%, 分别可归属为固定碳的热解; 而 O_2 气氛条件下出现在 270~450 °C 区间, 虽然失重率减缓, 但失重也有 33%, 可归属为固定碳的燃烧, 对应 DSC 出现第二个放热峰。

4) 500 °C 后继续升温基本不再出现热失重。图 1(b)为 CS 分别在 O_2 和 N_2 气氛下 140~220 °C 温度区间热处理改性所得 $\text{CS-O}_2\text{-T}$ 和 $\text{CS-N}_2\text{-T}$ 的产率随温度的变化。如图所示: 160 °C 之前改性秸秆的产率均在 90% 以上, 改性气氛对产率影响不明显; 高于 180 °C 时, $\text{CS-O}_2\text{-T}$ 的产率明显低于相应温度下的 $\text{CS-N}_2\text{-T}$ 的, 且随着温度升高 $\text{CS-O}_2\text{-T}$ 的产率急剧下降, 说明 O_2 气氛条件下 CS 发生了更加充分的氧化热解, $\text{CS-O}_2\text{-220}$ 的产率为 63.6%, 所得产品为棕褐色粉末。在 O_2 气氛条件下若温度继续升高, CS 发生剧烈燃烧, 对应的 DSC 出现巨大的燃烧放热峰, 产品变为黑色炭化物, 导致实验结果不可控。因此文章考察了在 140~220 °C 可控区间内, N_2 和 O_2 气氛下对玉米秸秆热改性后结构及对 Cu(II) 吸附性能的影响。

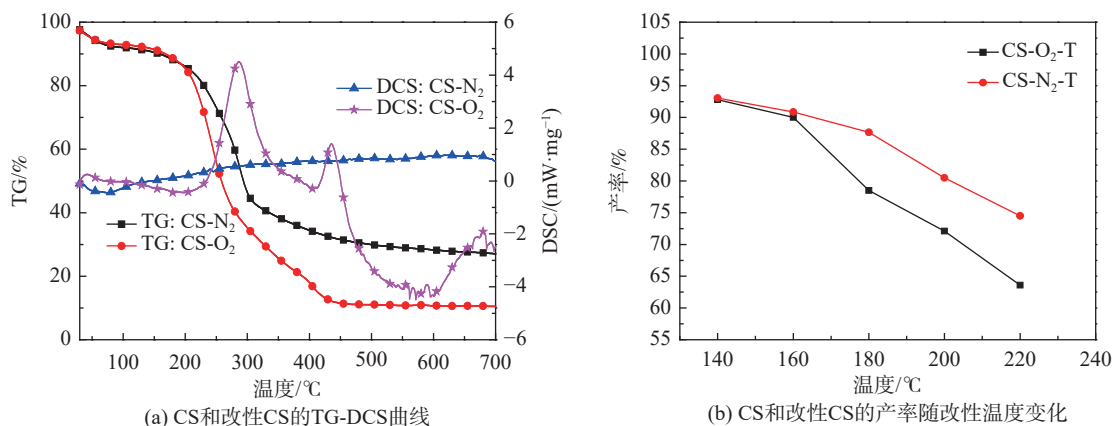


图 1 秸秆热分析与产率图

2.2 改性秸秆酸碱官能团

如图2所示, 改性温度和气氛对产品的酸碱官能团含量影响较大。图2(a)显示产品的总碱值随热改性温度升高而增大, 可归结为有机质的质量随热解降低, 而碱性的无机物的质量受热影响很小所致。图2(b)则说明 CS-O₂-T 的总酸值受改性温度影响比 CS-N₂-T 的显著, 可能是

CS 中木质纤维素被氧化生成含氧官能团所致, 这可由图2(d)~图2(f)的羧基、内酯基和酚羟基含量随改性温度变化所证实。而图2(d)中 220 °C 产品的羧基含量出现降低的转折, 说明过高的热改性温度下发生了脱羧反应。CS-N₂-T 的所有官能团中, 只有酚羟基的浓度随改性温度的升高而增加。

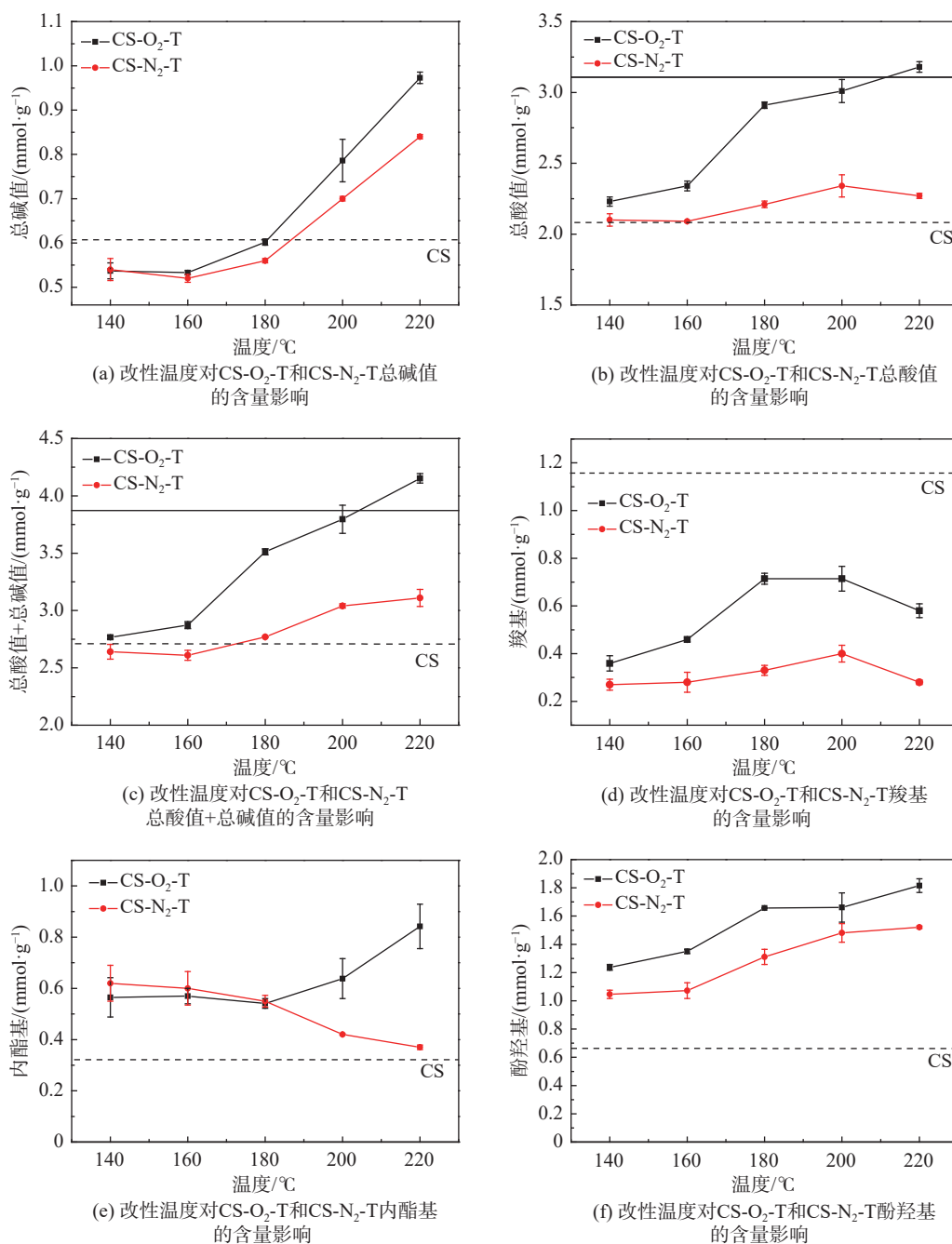


图2 改性温度对 CS-O₂-T 和 CS-N₂-T 的含量影响

图3给出了 CS-O₂-T 和 CS-N₂-T 的 pH 随改性温度的变化, 材料的 pH 值是酸碱基团的综合

体现。CS-N₂-T 的 pH 值随改性温度升高而增大, CS-N₂-220 的 pH 最高达到 7.1; 这与其总碱性基

团含量升高以及总酸值、特别是强酸性的羧基和中强性的内酯基减少相关。CS-O₂-T 的 pH 值随改性温度升高先降低后升高，CS-O₂ 的 pH 最低达到 5.3，这是由于此时秸秆的总碱性基团含量较低而强酸性的羧基含量较高所致。

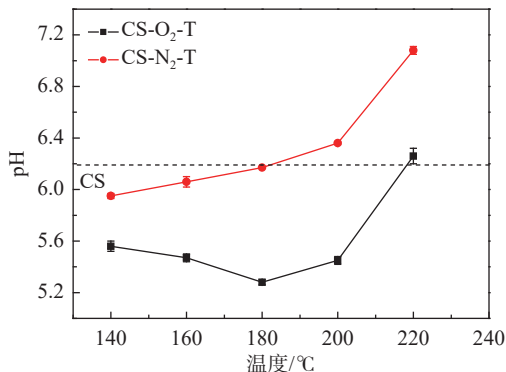


图 3 CS-O₂-T 和 CS-N₂-T 的 pH 随改性温度变化图

CS、CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的 FTIR 分析如图 4 所示。CS 在 3325 cm⁻¹ 处有较强的吸收峰，属于 -OH 的拉伸振动，2918 cm⁻¹ 处对应 -CH 的吸收峰^[19]。与 CS 相比，CS-N₂-220 和 CS-O₂-220 中 -OH 和 -CH 的振动强度降低，表明在热改性中 CS 的 -OH 和 -CH 被破坏。但 CS-O₂-220 不仅 1730 cm⁻¹ 左右的羧基/酯基的 COO 和 1604 cm⁻¹ 处芳香族 C=C 和 C=O 的拉伸振动强度增强，且在 1031 cm⁻¹ 的脂肪族 C-O-C 强度减弱。FTIR 表明，与 N₂ 气氛条件相比，O₂ 气氛条件促进了 CS 中芳香族基团和含氧官能团的生成。

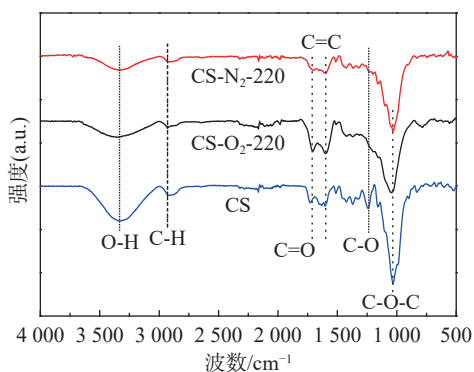


图 4 CS、CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的 FTIR

图 5 为 CS、CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的高分辨碳原子(C1s)轨道的 X 射线光电子能谱，285.0、286.4、287.7、289.0、293.1 和 296.1 eV 处的特征峰分别归属于 C=C/C-C、C-O、C=O、COO、shakeup1 和 shakeup2^[14,20]。与 CS 相比有如下情况。

1) CS-N₂-220 和 CS-O₂-220 的 C=C/C-C 含量

由 47.47% 分别增加为 65.68% 和 60.42%；且新增了意味着存在芳香环的 shakeup π - π 重组峰；shakeup1 和 shakeup2 的含量在 CS-N₂-220 中分别为 1.47% 和 0.06%，而在 CS-O₂-220 中分别为 2.87% 和 1.11%，说明热改性使秸秆发生了芳构化^[11]，且 O₂ 气氛更有利于稳定的芳香结构的生成。

2) CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的 C-O 的含量从 34.12% 分别下降到 18.98% 和 21.63%，C=O 的含量从 11.87% 分别下降到 6.96% 和 5.08%，说明热改性使秸秆发生了脱 C-O 和 C=O 的反应，O₂ 气氛可抑制脱 C=O 的反应发生。

3) COO 的含量从 CS 中的 6.54% 上升到 CS-O₂-220 的 8.39%，而 CS-N₂-220 却下降到了 5.08%，说明 O₂ 气氛改性更有利于含氧官能团含量增加。XPS 的结果与 FTIR 和官能团含量测定结果一致。

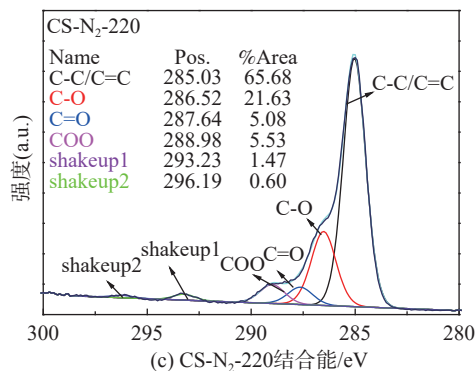
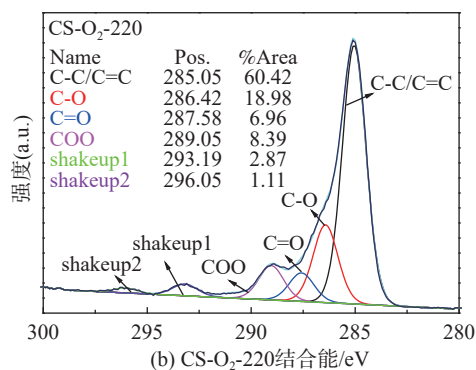
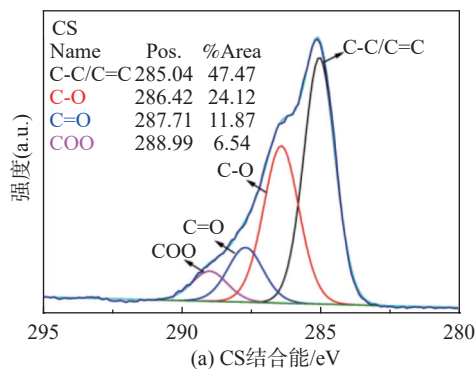


图 5 CS、CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的 XPS (C1s)

2.3 改性秸秆对 Cu(II)的吸附影响因素

图6描述了不同条件下所得改性秸秆对Cu(II)的吸附量。由图6可见: CS-O₂-T和CS-N₂-T对Cu(II)的吸附量都高于CS, 且随着改性温度升高对Cu(II)的吸附量逐渐增加; CS-O₂-T较CS-N₂-T对Cu(II)有更好的吸附性能, 其中CS-O₂-220对Cu(II)的吸附量为11.0 mg/g, 比CS-N₂-220提高了34.5%, 为原始CS的2.2倍。

图7为不同温度下CS-O₂-T和CS-N₂-T各种官能团含量变化对Cu(II)吸附量的影响, 如图所示, 在140~220 °C范围内随着温度升高CS-O₂-T中的总酸值+总碱值、总酸值、酚羟基、内酯基、总碱值均呈现明显增加, 只有羧基略有下降, 图中显示总酸值+总碱值、总酸值、酚羟基的含量明显高于其他官能团对Cu(II)的吸附影响较为显著, 因此推断这3种官能团对Cu(II)的吸附贡献: 总酸值+总碱值>总酸值>酚羟基。CS-N₂-T的

总酸值+总碱值、总酸值、酚羟基的含量明显高于其他官能团, 与CS-O₂-T一致。但随着温度升高, CS-N₂-T只有总碱值和酚羟基含量逐渐增或减, 总酸值+总碱值含量略有增加, 总酸值含量几乎没有变化, 内酯基和羧基随温度升高而降低, 导致其Cu(II)的吸附量明显低于CS-O₂-T。

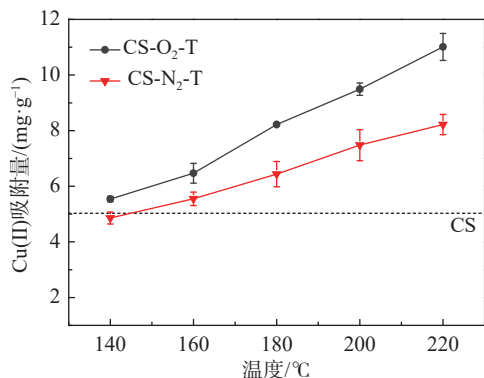
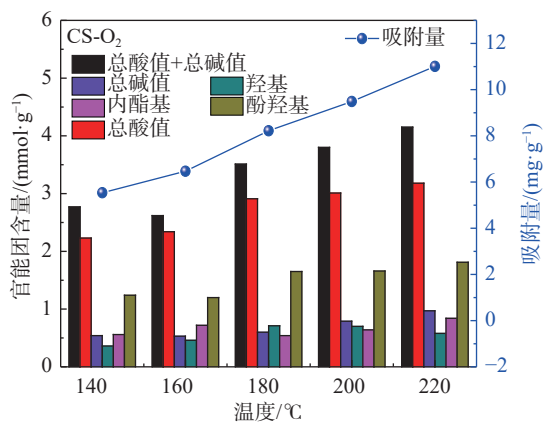
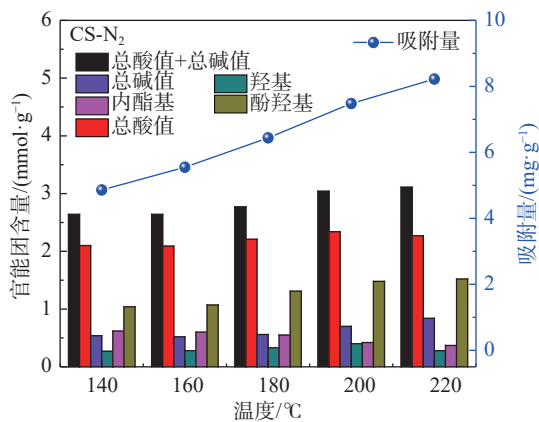


图6 改性秸秆制备条件对Cu(II)吸附的影响



(a) 不同温度下CS-O₂官能团对Cu(II)吸附量的影响



(b) 不同温度下CS-N₂官能团对Cu(II)吸附量的影响

图7 不同温度下各种官能团对Cu(II)吸附量的影响

通过计算相关系数可研究官能团对Cu(II)吸附行为的影响。在140~220 °C范围内将CS-O₂-T与CS-N₂-T的官能团与Cu(II)的吸附量进行线性拟合所得的相关系数(R^2)如图8和表1所示, 其中CS-O₂-T的总酸值+总碱值、总酸值、酚羟基、内酯基、总碱值的 R^2 分别为0.9839、0.9583、0.7810、0.7310、0.7301, 而CS-N₂-T对应的 R^2 分别为0.2324、0.0586、0.6353、0.1513、0.3969。拟合结果说明经O₂气氛热改性后CS对Cu(II)吸附量与其酸碱官能团含量呈显著正相关, 推测吸附可能以化学作用为主。而N₂气氛热改性CS的含氧官能团含量低, 对Cu(II)的吸附量与官能团含量也没有明显的相关性。

除了以上影响因素外废水中Cu(II)的浓度、pH值会对Cu(II)的吸附产生影响^[9,21]。研究发现Cu(II)的浓度增加吸附量逐渐增加, 高浓度有利于传质的进行。

pH是影响重金属吸附的关键因素之一, 设置pH值从2.0到7.0(CS-N₂-220的pH值), pH值<3.5时, 由于废水中H⁺的浓度较大, 会竞争Cu²⁺的吸附位点, 吸附量增加不明显。当pH值增加, 静电斥力弱化, Cu²⁺的吸附量逐渐增加, CS-O₂-T吸附量大于CS-N₂-T这是由于CS-O₂-T的官能团为Cu(II)提供了更多的吸附位点。当pH值>6.0时, 由于沉淀作用, CS-O₂-T与CS-N₂-T对Cu(II)的吸附量增加明显, 但吸附速率没有明显差别。

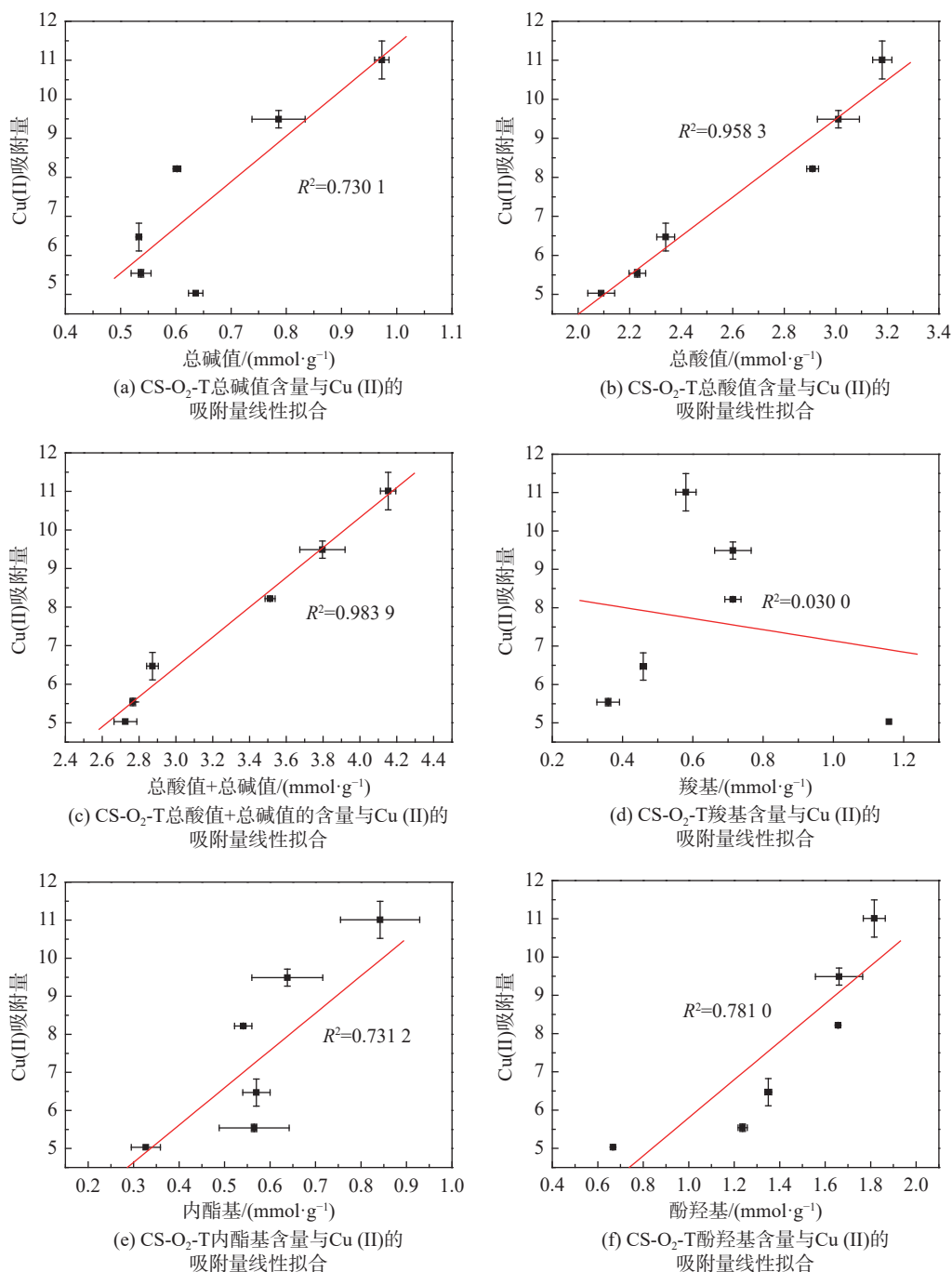


图 8 CS-O₂-T 与 CS-N₂-T 官能团含量与 Cu(II) 的吸附量线性模拟

表 1 CS-O₂-T 与 CS-N₂-T 官能团含量与 Cu(II) 的吸附量线性拟合 R² 值

官能团	总酸值+总碱值	总酸值	总碱值	酚羟基	内酯基	羧基
CS-O ₂ -T	0.9839	0.9583	0.7310	0.7810	0.7301	0.0300
CS-N ₂ -T	0.2324	0.0586	0.3969	0.6353	0.1513	0.2883

2.4 改性秸秆对 Cu(II) 的吸附机理

SEM 形态图如图 9 所示, CS 纹理粗糙, 表面有大量的碎片附着, 内部有疏松的孔道结构。CS-N₂-220 和 CS-O₂-220 的骨架结构与 CS 没有显著区

别, 但表面碎片减少光滑度增加, 说明 CS 在热改性过程中纤维素等部分有机质发生热解, 改变了秸秆的孔隙结构。吸附剂的吸附能力与其表面微观结构密切相关, 微结构越复杂, 比表面越大,

材料的吸附性能越好; 孔径的大小也影响了吸附剂内部物质的传递与扩散, 在水处理中孔径分布越均匀吸附剂就具有越高的去除效率。如图 10 所示, 材料的比表面积(SSA)和孔径分布(PSD), 分别记作 SSA 和 PSD。CS 的孔隙结构主要由 2~6 nm 的中孔组成, 孔径分布集中, 而 CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的孔径大小没有明显的改变, 但分布均匀性变差, 对应的孔面积(dV/dD)比 CS 明显减少; 如表 2 所示, CS-O₂-220 和 CS-N₂-220 的 SSA

由 CS 的 11.4 m²/g 分别下降到 3.2 m²/g 和 3.8 m²/g; 这可归结为热处理引起纤维素的结晶被破坏导致 CS 的中孔减少导致 SSA 降低。说明热处理不利于 CS 产生更多的孔道结构, O₂ 氧气氛下改性的比表面积下降更明显。但是对应的 CS-N₂-220 和 CS-O₂-220 对 Cu(II) 吸附量却明显提升, 说明热处理对秸秆比较面与孔结构的减小没有影响 Cu(II) 的吸附, 因此, 物理吸附可能不是影响改性秸秆对 Cu(II) 的吸附量增加的主要因素。

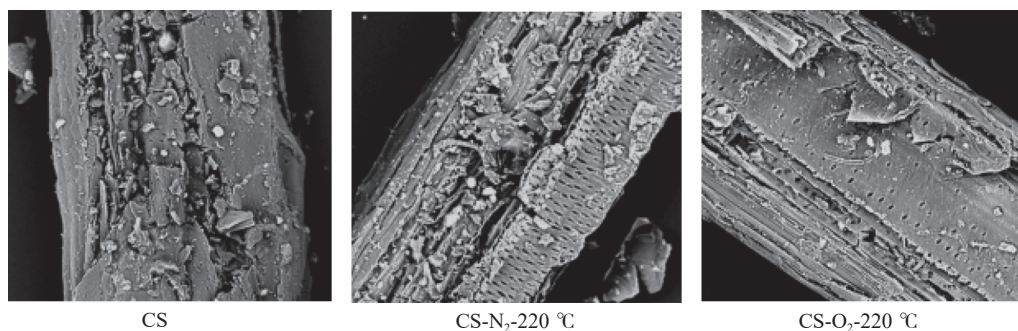


图9 CS、CS-N₂-220 和 CS-O₂-220 的 SEM 形态图

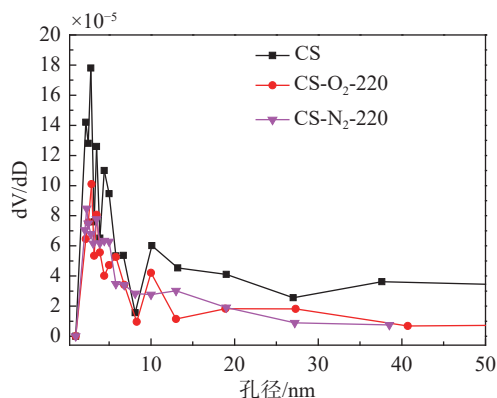
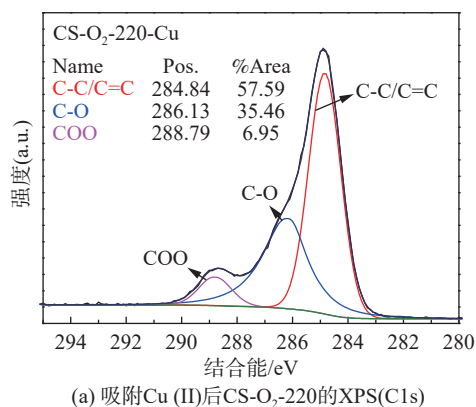


图10 CS、CS-N₂-220 和 CS-O₂-220 的孔径分布

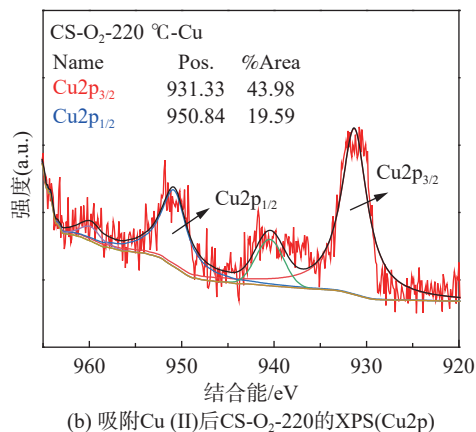
表 2 CS、CS-O₂-T 与 CS-N₂-T 的 SSA 与对 Cu(II) 的吸附

	CS	CS-N ₂ -220	CS-O ₂ -220
SSA/(m ² ·g ⁻¹)	11.4	3.2	3.8
Cu(II)的吸附量/(mg·g ⁻¹)	5.03	8.22	11.01

如图 5(b) 和图 11(a) 所示, CS-O₂-220 吸附 Cu(II) 后 COO 和 C-C/C=C 的含量分别从 8.4% 和 60.4% 下降到 7.0% 和 57.6%, 同时 C=O, shakeup1 与 shakeup2 峰消失, 说明 CS-O₂-220 中的 -COO, -OH 和芳香族结构可以提供与 Cu 结合形成复杂化合物的活性位点。图 11(b) 中观察到 Cu 2p_{3/2} (结合能 931 eV) 和 Cu 2p_{1/2} (结合能 950 eV) 两个明显的峰, 证实 Cu(II) 被成功吸附在 CS-O₂-220 上。



(a) 吸附 Cu(II) 后 CS-O₂-220 的 XPS(C1s)



(b) 吸附 Cu(II) 后 CS-O₂-220 的 XPS(Cu2p)

图 11 吸附 Cu(II) 后 CS-O₂-220 的 FTIR、XPS(C1s 和 Cu 2p)

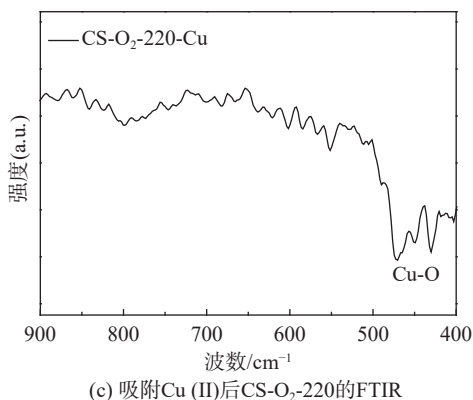


图 11 (续)

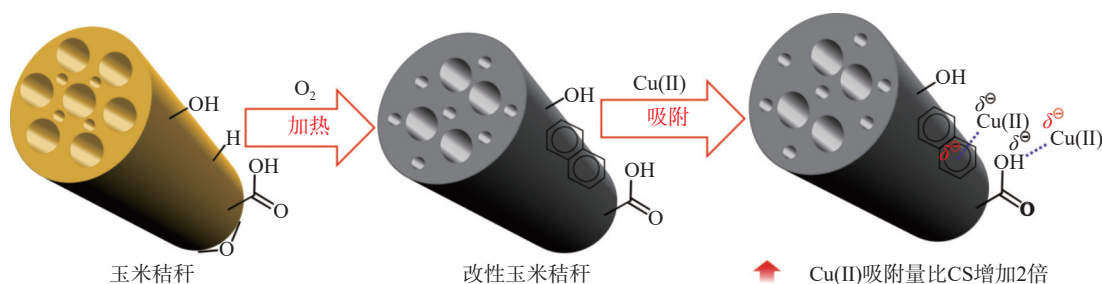


图 12 CS 的氧化改性与 Cu(II) 的吸附机理

3 结束语

热分析结果表明温度升高 CS-O₂-T 比 CS-N₂-T 的产率明显降低, O₂ 气氛下 CS 在 200 °C 左右开始出现显著放热和失重。酸碱官能团测试表明, 在 140~220 °C 考察区间, 温度升高改性秸秆的酸碱官能团总数呈现上升趋势, O₂ 气氛比 N₂ 气氛更有利于改性秸秆表面酸碱官能团的生成。Cu(II) 的吸附测试表明氧化改性 CS 对 Cu(II) 的吸附量增加更显著, CS-O₂-220 对 Cu(II) 的吸附量比 CS-N₂-220 提高了 34.5%, 为原始 CS 的 2.2 倍; 氧化改性 CS 官能团含量与 Cu(II) 吸附量线性拟合证明秸秆的总酸值、酚羟基、内酯基和总碱值与 Cu(II) 吸附存在显著的相关性。SEM、BET、FTIR 和 XPS 研究表明改性 CS 对 Cu(II) 的吸附是以内酯基、酚羟基和芳香结构为主的官能团和 Cu(II) 之间发生络合作用和阳离子- π 配位的化学吸附为主。学生通过查阅文献、实验探索、条件优化、综合表征、数据拟合、结果分析等过程, 清晰构建了制备条件与改性秸秆性能和吸附容量间的关系模型, 探索了改性 CS 对 Cu(II) 的吸附机理, 掌握了多种大型仪器技能以及, 充分发挥了学生的自主创新意识, 提升了学生运用专业知识解决

结合能 931 eV 处观察到的 Cu 2p_{3/2} 峰归属为 Cu²⁺ 与 CS-O₂-220 芳香族结构的富电子域结合, 主要发生阳离子- π 相互作用^[22]; 在结合能 950 eV 观察到的峰为 Cu 2p_{1/2} 轨道主要归属为 Cu-O 作用, 这意味着 Cu 与 CS-O₂-220 中的含氧官能团发生络合作用^[22], 如图 12 所示, 对应 CS-O₂-220-Cu 的 FTIR(图 11(c)) 在 500~400 cm⁻¹ 区域观察到 Cu-O 吸收峰。图 11(b) 中对应的 Cu 2p_{3/2} 与 Cu 2p_{1/2} 的含量总和为 63.6%, 说明改性秸秆对 Cu(II) 的吸附是以化学吸附为主, 改性秸秆的官能团和 Cu(II) 之间发生了络合作用和阳离子- π 配位。

实际问题的能力。

2024 年该实验被选为大学生“双创”项目, 作为本科生创新创业训练项目得到继续推广。近来研究发现选择氧化活性高的催化剂可增强激活分子 O₂ 的能力, 促进 O₂ 在分子表面解离吸附, 可达到降低秸秆改性温度进一步降低能耗, 提高产品收率等预期等, 为开发将秸秆转化为经济环保的增值产品的可持续发展提供新的途径, 也为学生继续实验探究提供方向。

参考文献

- [1] 樊小磊, 詹作泰, 高柏, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 112-127.
- [2] ZHU C P, WANG W, WU Z J, et al. Preparation of cellulose-based porous adsorption materials derived from corn straw for wastewater purification[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 233: 123595.
- [3] 张晓庆, 王梓凡, 参木友, 等. 中国农作物秸秆产量及综合利用现状分析[J]. *中国农业大学学报*, 2021, 26(9): 30-41.
- [4] 罗仕成. 重金属吸附剂二硫化羧基化玉米秸秆除 Cu(II) 的性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2023.
- [5] 刘秀芸, 王刚, 雷雨昕, 等. 巯基改性玉米秸秆对水中

- Cu(II) 的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(3): 1220–1229.
- [6] 张韶珂, 王梦丽, 张杰, 等. 改性玉米秸秆在污水处理中的应用[J]. *应用化工*, 2023, 52(3): 815–819.
- [7] HAN B, WEATHERLEY A J, MUMFORD K, et al. Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126755.
- [8] HAN B, BUTTERLY C, ZHANG W, et al. Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 283: 124611.
- [9] IAMSAARD K, WENG C H, TZENG J H, et al. Systematic optimization of biochars derived from corn wastes, pineapple leaf, and sugarcane bagasse for Cu(II) adsorption through response surface methodology[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 382: 129131.
- [10] ALAM M S, GORMAN-LEWIS D, CHEN N, et al. Thermodynamic analysis of nickel(II) and zinc(II) adsorption to biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11): 6246–6255.
- [11] LIU W, HUANG J, WEATHERLEY A J, et al. Identifying adsorption sites for Cd(II) and organic dyes on modified straw materials[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113862.
- [12] 邹峻桦. 不同温度及气氛条件下生物炭的制备与还田效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- [13] 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu²⁺ 的吸附研究[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(3): 523–530.
- [14] HUANG J, JIAO Y H, WEATHERLEY A J, et al. Catalytic modification of corn straw facilitates the remediation of Cd contaminated water and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130582.
- [15] 刘艺. 双功能改性玉米秸秆纤维素的制备及其去除重金属的应用基础研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [16] FU Y S, LI X Y, YANG Z X, et al. Increasing straw surface functionalities for enhanced adsorption property[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320: 124393.
- [17] 黄洁. 改性玉米秸秆的制备与应用研究[D]. 保定: 河北大学, 2023.
- [18] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, 32(5): 759–769.
- [19] 周健. 不同种类秸秆的基础特性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
- [20] HAN B, ZHANG W, HE J, et al. Lignite ammonia adsorption and surface chemistry after dewatering[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117483.
- [21] KESINEE I, CHIH H W, JING H T, et al. Systematic optimization of biochars derived from corn wastes, pineapple leaf, and sugarcane bagasse for Cu(II) adsorption through response surface methodology[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 129131.
- [22] 刘丽, 范世锁, 梅杨璐. 生物炭对废水中铜离子吸附的研究进展: 改性方法与吸附机制[J]. *化学试剂*, 2023, 45(5): 66–76.

编辑 钟晓