



多孔蒙脱土/醋酸纤维素复合纤维膜的离心纺构筑及其在重金属离子吸附中的应用

母情源^{a,b}, 张 贤^{a,b}, 王 娟^{a,b}, 任琳琳^{a,b}, 李永强^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;
c. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 为制备出一种绿色环保、重金属离子吸附性能良好的多孔醋酸纤维素(CA)复合纤维膜, 选用天然吸附材料蒙脱土(MMT), 以 CA 为基材, 通过离心纺丝技术, 设计制备 MMT/CA 多孔复合纤维膜, 并将所得纤维膜应用于重金属离子吸附。采用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱仪(EDS)、热重分析仪(TGA)和原子吸收光谱仪(ASS)对复合纤维的形貌结构及吸附性能进行表征。结果表明: 在溶剂 DCM/DMSO 质量配比 8:2 时成功制备出具有多孔结构的 MMT/CA 复合纤维膜; 随着 MMT 质量分数的增加, 其 Cu^{2+} 吸附量也随之增大, 当质量分数为 3% 时最大 Cu^{2+} 吸附量为 44.243 mg/g, 并且经过 5 次解吸循环后, 仍保持有 80% 以上的吸附效果。

关键词: 离心纺丝; 醋酸纤维素; 蒙脱土; 多孔复合纤维膜; 重金属离子吸附

中图分类号: TS195.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)03-0202-07

Centrifugal spinning structure of MMT/CA porous composite fiber membrane and its application in heavy metal ion adsorption

MU Qingyuan^{a,b}, ZHANG Xian^{a,b}, WANG Juan^{a,b}, REN Linlin^{a,b}, LI Yongqiang^{a,b,c}

(a. School of Textile Science and Engineering; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; c. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to prepare a porous cellulose acetate (CA) composite fiber membrane with green environmental protection and heavy metal ion adsorption performance, the natural adsorption material montmorillonite (MMT) was selected, and CA was used as the substrate to design and prepare MMT/CA porous composite fiber membrane by centrifugal spinning technology. The fiber membrane gained was applied in heavy metal ion adsorption. The morphology and adsorption properties of the composite fibers were investigated by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (EDS), thermogravimetric analyzer (TGA) and atomic absorption spectrometry (ASS). The results showed that the MMT/CA composite fiber membrane with a porous structure was successfully prepared when the mass ratio of solvent DCM/DMSO was 8:2. The Cu^{2+} adsorption capacity increased with the increase of MMT mass fraction. When the mass fraction was 3%, the maximum Cu^{2+} adsorption amount was 44.243 mg/g, and after 5 desorption cycles, 80% adsorption efficiency was still kept.

收稿日期: 2019-09-30 网络出版日期: 2019-12-02

基金项目: 浙江省科技厅一般公益项目(LGG20E030007); “纺织科学与工程”浙江省重中之重一级学科优秀青年基金项目(2016YXQN08); 国家自然科学基金项目(51773181, 51403189); 浙江省清洁染整技术研究重点实验室开放基金(NO.1404)

作者简介: 母情源(1995-), 男, 四川南充人, 硕士研究生, 主要从事绿色染整新技术方面的研究。

通信作者: 李永强, E-mail: yqqli@163.com

Key words: centrifugal spinning; cellulose acetate; MMT; porous composite fiber membrane; heavy metal ion adsorption

0 引言

重金属污染可引起中毒,从而导致生理和神经紊乱^[1]。 Cu^{2+} 是生命所必需的微量元素,但过量的铜会造成急性铜中毒^[2],从农业和其他工业废物污染的水中去除 Cu^{2+} 的研究引起了人们的广泛关注^[3]。研究表明:水体中 Cu^{2+} 含量超过0.1 mg/L时,可使水的生化需氧量明显增加,从而造成铜污染事件^[4-5]。目前,国内外常见的处理 Cu^{2+} 废水的方法有吸附法(活性炭、粘土、金属氧化物等)、化学沉淀法(NaOH 、 Na_2S 等)、离子交换法、氧化还原法及膜分离法(超滤、反渗透等)等^[6]。其中,吸附法是一种普遍可行的技术,因其高效、低成本和环境友好等优点而引起了越来越多的研究兴趣^[7-8]。蒙脱土(MMT)是一种绿色环保的天然吸附材料,因其片层结构以及层间的低价阳离子具有的离子交换性能^[9-10],常被用作重金属废水的吸附剂^[11]。但由于其具有较强悬浮性,使其在废水处理过程中不易分离和回收,易造成再次污染^[12]。通过将蒙脱土负载于载体上可有效避免上述不足。醋酸纤维素(CA)具有良好生物相容性、可降解性,是一种理想的负载基材。因其分子链中羟基及羰基的存在,可作为重金属离子的配位点,若将其制备成纤维膜这将会是一种很有前途的绿色吸附材料^[13],同时还可作为其他吸附材料的载体。目前,CA微纳米纤维膜大多数是通过静电纺丝技术制备而成,纺丝液在强电场中被拉伸成丝。但是该方法能耗较大且制备效率较低,其实际应用和产业化成本相对较高^[14]。

为解决以上问题,本文采用绿色高效的离心纺丝法,选用CA作为MMT的负载基材,制备具有多孔结构的MMT/CA复合纤维膜,并将其应用于重金属离子的吸附。本研究将为重金属离子污染废水的处理提供一种新的绿色吸附材料,并将推动MMT在重金属离子废水处理中的应用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

试剂:醋酸纤维素(CA, $M_w = 100000$, 美国ACROS公司),二甲基亚砷(DMSO, 分析纯, 杭州三鹰化学试剂有限公司)、蒙脱土(MMT, 1500目, 河南信阳月亮果材料厂产品),二氯甲烷(DCM, 分

析纯, 杭州三鹰化学试剂有限公司), 盐酸(HCl , 分析纯, 36.5%, 杭州高晶精细化工有限公司), 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司), 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na , 分析纯, 杭州医药化工试剂厂)。

仪器: PL203型电子天平(Mettler-Toledo公司), IKA RET basic型加热磁力搅拌器(广州仪科实验室技术有限公司), Vacuum Oven DZF-6020型真空干燥箱(上海合恒仪器设备有限公司), pH-220型笔式酸度计(杭州齐威仪器有限公司), Vertex 70型傅里叶变换红外光谱测试(德国布鲁克光谱仪器公司), AA-110型原子吸收光谱(北京普析通用有限公司), Ultra55型扫描电子显微镜(德国Carl Zeiss SMT Pte Ltd)。

1.2 实验方法

1.2.1 MMT/CA多孔复合纤维膜的制备方法

a) 纺丝液配置: 用电子天平称取一定量的CA与MMT溶解在DCM/DMSO(8:2, m/m)的混合溶剂中, 置于样品瓶中, 将样品瓶用保鲜膜、生料带及封口膜密封, 经磁力搅拌器在40℃下搅拌12 h至完全溶解, 最终制得CA/MMT分散均匀的离心纺丝溶液。

b) 离心纺丝: 设置离心机的旋转速度控制为8000 r/min, 喷嘴孔径选用0.4 mm, 喷嘴孔到收集棒之间的距离控制为12.0 cm; 取5 mL纺丝液与纺丝头中, 通过离心机的离心力拉伸、溶剂的快速挥发, 最终制得多孔复合纤维膜。具体纺丝流程图见图1。

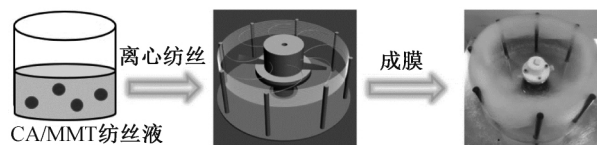


图1 复合纺丝液纺丝流程图

1.2.2 重金属吸附性能评价

将制备好的MMT/CA多孔复合纤维膜(100 mg)浸没在含 Cu^{2+} (100 mg/L)的溶液中, 将溶液放置于震荡水浴锅中进行震荡(让纤维膜充分同重金属离子溶液接触), 让纤维进行自动吸附, 恒温25℃, 吸附时间为24.0 h。吸附结束后将纤维膜取出浸泡在去离子水中2.0 h, 烘干备用。用不同MMT添加量制成一定浓度梯度的复合纤维对重金属离子

进行吸附,归纳其影响规律。

对吸附后的纤维膜用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液(100 mg/L)浸泡(25 ℃)20 h,再冲洗数次,脱附完成后自然晾干。一段时间以后再次进行对同浓度的重金属离子进行多次重复吸附,探究纤维膜的可重复利用性。

将吸附后所取的样用原子吸收光谱测其对应离子浓度,再根据式(1)计算出 MMT/CA 多孔复合纤维膜的重金属离子吸附量 q_e :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

其中: q_e 为达到纤维膜吸附平衡后 Cu^{2+} 的平衡吸附量,mg/g; C_0 为吸附之前在实验初配置溶液中 Cu^{2+} 的起始浓度,mg/L; C_e 为达到纤维膜吸附平衡后,溶液中所含 Cu^{2+} 的浓度,mg/L; m 为吸附实验中多孔复合纤维膜的质量,mg; V 为实验中配置的 Cu^{2+} 的溶液的体积,L。

1.3 测试与表征

通过扫描电子显微镜(SEM)观察制备所得复合纤维膜的表面形貌,并分析纤维的粒径分布;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),通过溴化钾混合压片法测定样品的红外光谱以分析其化学结构;X射线能谱分析(EDS)分析复合纤维的元素组成;通过热重分析仪(TGA)对样品热性能进行分析;对吸附前后的硫酸铜溶液进行原子吸收光谱测试以分析 Cu^{2+} 浓度的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 CA 纤维成孔机理分析

基于实验室前期对 CA 纤维离心纺各个参数的探究,为探究多孔 CA 纤维的成孔机理,将溶剂 DCM 和 DMSO 以不同质量配比(6:4,7:3,8:2,9:1)制备 CA 纺丝液,然后对制备所得 CA 纤维进行 SEM 图像分析。图 2 为不同溶剂配比下制得的 CA 纤维膜 100 倍和 2000 倍的 SEM 图。由图 2 可知,在其他纺丝参数不变的情况下,当溶剂 DCM 和 DMSO 配比为 8:2 时,CA 纤维呈现多孔结构。当溶剂 DCM/DMSO 质量配比为 9:1 时,所制备的 CA 纤维表面虽然有孔但其纤维形貌呈片状结构,且成丝困难。原因是溶剂 DCM 具有很强挥发性,随着其比例的增加,在成丝过程中 DCM 快速挥发,而少量的溶剂 DMSO 无法维持 CA 纤维骨架。而在溶剂 DMSO (总溶剂的 30%和 40%)组分较多的情况下,制备的纤维表面无孔,且成丝效果不好。这是因为不易挥

发溶剂 DMSO 在体系的含量较大时,易阻碍 DCM 的挥发,并且在纺丝过程中,纤维膜上过多的 DMSO 易使 CA 纤维骨架再次溶解^[15]。

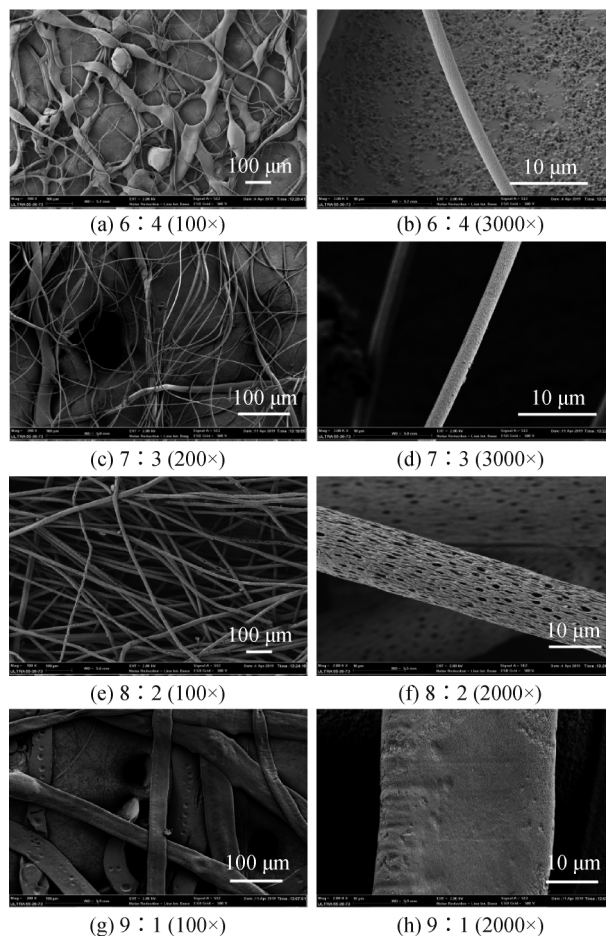


图 2 不同溶剂 DCM/DMSO 质量配比下制得 CA 纤维不同放大倍数的 SEM 图

在溶剂 DCM/DMSO 质量配比为 8:2 时,纤维表面呈现多孔结构的主要原因是易挥发的 DCM 使纤维温度快速降低而引起热致相分离,不易挥发的 DMSO 则使聚合物富集区形成纤维骨架,DCM 挥发后的位置则形成孔,相分离形成的孔径相对较小;纤维表面较大的孔则是因为混合溶剂中的 DCM 快速挥发,使纤维表面温度快速降低,从而使纤维外部环境中的水汽冷凝在纤维表面,由于水是 CA 的凝固剂,水珠所在的位置挥发后就成了孔^[16]。

2.2 不同质量分数 MMT 对多孔醋酸复合纤维膜的影响

将不同质量分数(0~3%)的 MMT 与 CA 混纺,在相同纺丝参数制得不同 MMT 质量分数的多孔复合纤维膜。分析其中 MMT 质量分数的变化对多孔复合纤维形貌和纤维直径的影响。图 3 展示了负载不同质量分数 MMT 的多孔复合纤维膜的

SEM 图像及纤维直径分布情况。由图 3 可知, MMT 含量 0%、1%、2% 和 3% 的复合纤维膜对应的平均纤维直径为 (11.74 ± 0.15) 、 (12.04 ± 0.56) 、 (13.49 ± 0.42) 、 $(15.01 \pm 0.75) \mu\text{m}$ 。随着 MMT 添加量的增加, 纤维表面依然呈现多孔结构, 但多孔复合纤维的平均直径则是逐渐增加。这可能是由于

随着 MMT 的质量分数增大, 单位纺丝液射流质量较大, 因此在相同离心力作用下, 纺丝液射流不易被拉伸, 以至于复合纤维的直径随 MMT 的含量增加而增大。当 MMT 添加量超过 3% 时, 由于体系中空的多孔 CA 纤维骨架无法负载过多的 MMT, 导致成丝困难, 制得纤维多为断纤和液滴。

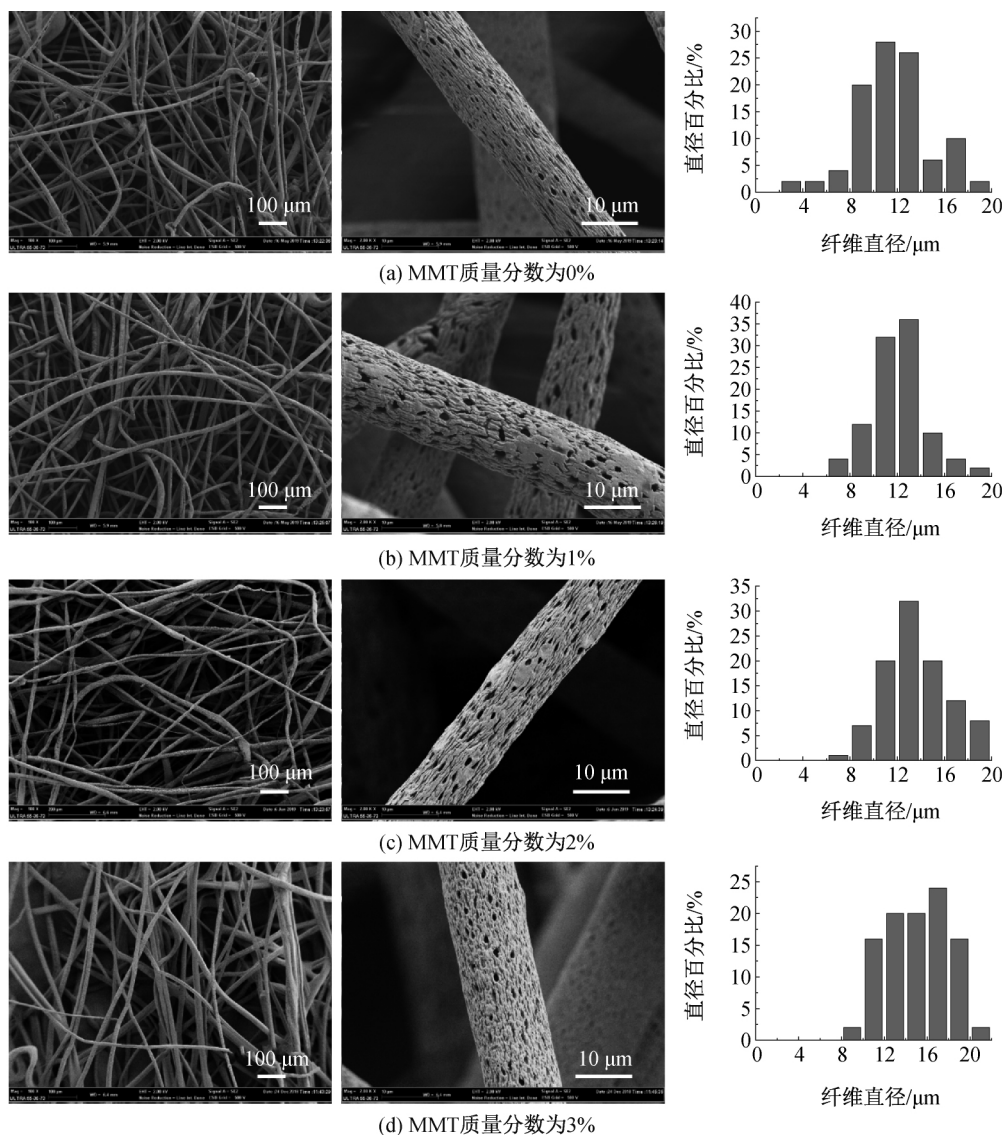


图3 不同质量分数 MMT 的多孔复合纤维 SEM 图及直径分布

2.3 MMT/CA 多孔复合纤维膜表面分析

为了验证 MMT 是否成功负载到复合纤维表面, 对成功制备的复合纤维进行 FTIR 和 EDS 测试。对添加了不同分数的 MMT 的多孔复合纤维进行 FTIR 光谱分析, 其谱图如图 4 所示。对比曲线 a、c、d 和 e 可知, 在 1039 cm^{-1} 附近均出现了 MMT 中 Si—O 键的伸缩振动峰^[17], 且 Si—O 键伸缩振动峰强度随着 MMT 添加量的增加而增强, 而图 4 中曲线 b 中在 1039 cm^{-1} 附近未出现 Si—O 键的伸缩

振动峰, 从而说明了多孔复合纤维膜表面存在 MMT 颗粒。为进一步说明 MMT 成功负载在纤维膜表面, 对其进行 EDS 测试分析, 其结果如图 5 所示。根据图 5 中 CA 纤维膜(a)和 MMT/CA 复合纤维膜(b)的 EDS 测试结果可知, 图 4(a—b)中都出现了 CA 纤维的 C、O 两种元素峰, 但在图 b 中出现了 Al、Si 两种元素峰, 而 Al、Si 元素是 MMT 的主要成分, 这进一步证明了 MMT 成功负载在了 CA 多孔复合纤维膜上。

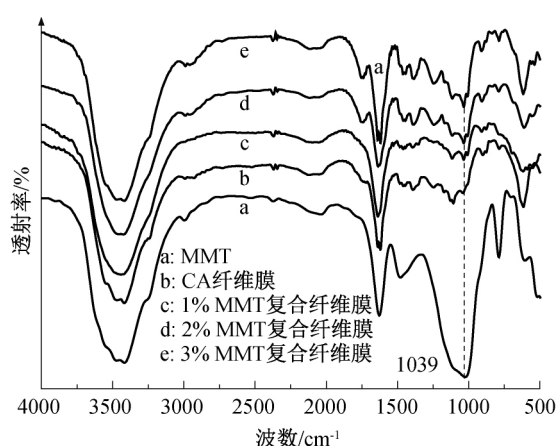
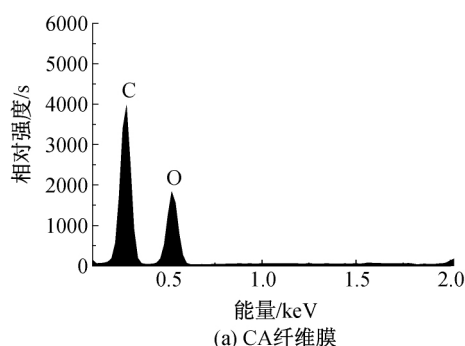
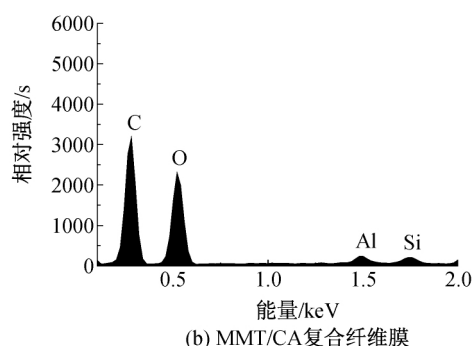


图4 MMT、CA、MMT/CA 复合纤维膜的红外光谱图

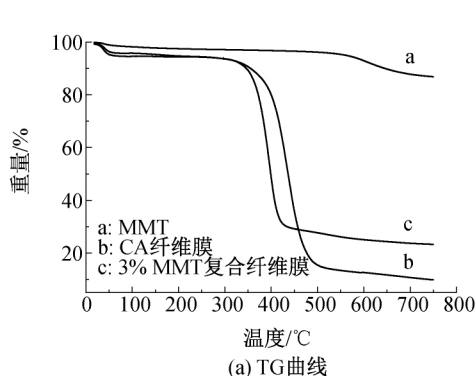


(a) CA纤维膜

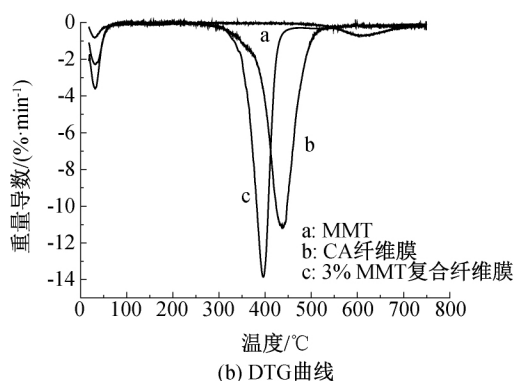


(b) MMT/CA复合纤维膜

图5 CA纤维膜、MMT/CA 复合纤维膜的EDS图



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图6 CA纤维膜、MMT、MMT/CA 复合纤维膜的TG与DTG曲线

2.4 复合纤维膜对重金属离子的吸附性能研究

2.4.1 pH值的影响

铜元素在重金属废水中是十分常见的污染物,它会以不同的离子形式存在于不同pH的水溶液中,而离子形态对吸附性能有重要影响。溶液的pH值对MMT/CA多孔复合纤维膜吸附性能的影响如图7所示。从图7中可知, Cu^{2+} 吸附量与pH变化的关系曲线可看出,吸附量随着pH值从2到5而增加;之后随pH值从5到7增加而下降,当pH大于7时,吸附量则又随pH增大而有增

通过FTIR、EDS对复合纤维进行了定性分析,采用TGA对复合纤维膜热性能进行分析,其测试结果如图6所示。由图6可知,纯CA纤维膜的失重率为89.36%,残留率为9.87%,MMT/CA复合纤维的失重率为76.14%,残留率为23.31%,MMT/CA复合纤维膜具有较大热分解速率。而纯MMT在500℃之前重量基本没有损失,最终失重率为12.96%,残留率为86.89%,峰值分解温度为605.21℃。通过数据分析对比,得知MMT/CA复合纤维膜中MMT含量约为13.44%,这不仅证明了MMT成功负载在纤维上,并且在以可观的负载量存在于复合纤维膜体系中。

加的趋势。MMT/CA多孔复合纤维膜在溶液中带负电,当pH值小于5时,随着铜离子溶液中 H^+ 的浓度增加, H^+ 优先吸附在多孔复合纤维膜表面,阻碍了多孔复合纤维膜对 Cu^{2+} 吸附;当pH值大于5时,随着铜离子溶液中 H^+ 的浓度减小,溶液中的 Cu^{2+} 在水中易发生电离,生成水合离子^[18],使其不易被吸附;当pH值大于7时,溶液呈碱性,生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,以至于体系中 Cu^{2+} 浓度减少。所以当pH值为5时,MMT/CA多孔复合纤维膜对 Cu^{2+} 吸附效果最好。

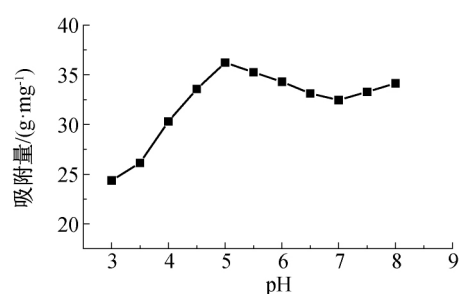


图7 复合纤维膜吸附溶液的 pH 值与 Cu^{2+} 吸附量的关系图

2.4.2 吸附时间的影响

对多孔复合纤维进行 Cu^{2+} 吸附测试, 分别在 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0、24.0 h 时从吸附溶液中抽取一定量的样液进行原子吸收光谱测试, 其吸附时间与吸附量关系曲线如图 8 所示。结果显示多孔复合纤维膜膜吸附 Cu^{2+} 在起始阶段的 2.0 h 内, 由于多孔复合纤维上具有大量的可结合点以及 Cu^{2+} 溶液的浓度很高, 从而使得吸附量几乎呈线性增加; 随着吸附时间的延长, 由于溶液中 Cu^{2+} 浓度的下降及可结合点逐步减少, 致使吸附速度变慢, 吸附时间达到 12.0 h 后多孔复合纤维膜对 Cu^{2+} 的吸附量达到饱和, 其数值不再增加, 最大吸附量可达 44.243 mg/g。

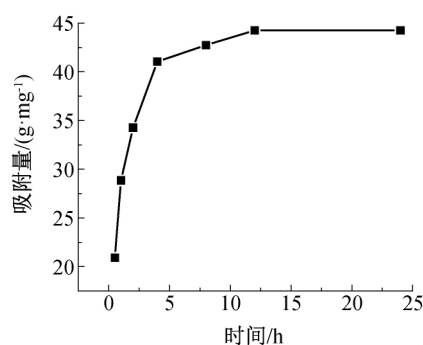


图8 3% MMT 复合纤维膜的吸附时间与吸附性能的关系图

2.4.3 不同 MMT 添加量对多孔复合纤维吸附性能的影响

将负载不同质量分数 MMT 的多孔复合纤维膜浸没于配制好的 CuSO_4 溶液中, 在 $\text{pH}=5$ 条件下, 于振荡水浴锅中吸附 12.0 h 后, 对吸附后的溶液进行原子吸收光谱测试, 通过式(1)计算得吸附量 q_e 。图 9 为负载不同质量分数 MMT 多孔复合纤维及 CA、MMT 对 Cu^{2+} 的最大吸附量柱状图。由图 9 可知, 所制备的多孔复合纤维膜对 Cu^{2+} 的吸附量要比单一材料的吸附量高, 并随着 MMT

添加量的增加, 其对 Cu^{2+} 的吸附量越高。但当 MMT 的添加量大于 3% 时, 不利于多孔复合纤维膜的制备。

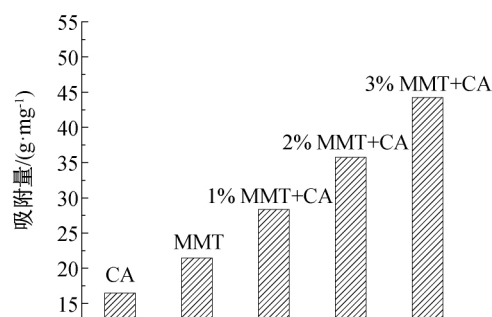


图9 不同质量分数 MMT 多孔复合纤维及 CA、MMT 对 Cu^{2+} 的最大吸附量

2.4.4 多孔复合纤维的循环利用

选用浓度为 100 mg/L 的 EDTA-2Na 溶液作为洗脱液, 并研究了 MMT/CA 多孔复合纤维膜对 Cu^{2+} 的解吸循环利用性。由图 10 可知, 经过 5 次解吸循环后, 多孔复合纤维膜的吸附效果仍能维持在 80% 以上, 说明所制备的 MMT/CA 多孔复合纤维膜能够实现稳定有效吸附, 并具有一定的重复利用性。在第 1 次解吸循环利用过程中, 多孔复合纤维膜的吸附效果有所下降, 其原因可能是: 在解吸脱附过程中附着在多孔复合纤维膜表面的 MMT 脱落以及部分脱落的 MMT 堵塞复合纤维的部分孔道, 致使其吸附效果明显下降。但后续几次的解吸循环中, MMT/CA 多孔复合纤维膜依然具有相对稳定的 Cu^{2+} 吸附效果。

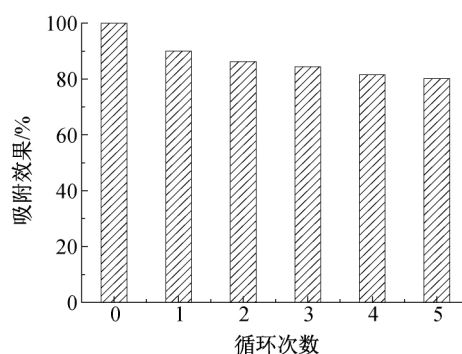


图10 多孔复合纤维膜 5 次解吸循环的吸附效果

图 11 为解吸循环前后的多孔复合纤维膜的 SEM 图。对比图 11(a—b) 与图 11(c—d) 可知, 5 次解吸循环后的 MMT/CA 复合纤维膜表面形貌并未发生明显变化, 主要是因为解吸循环中所使用的脱附液 EDTA-2Na 溶液呈弱酸性并不会对复合纤维膜造成损伤。

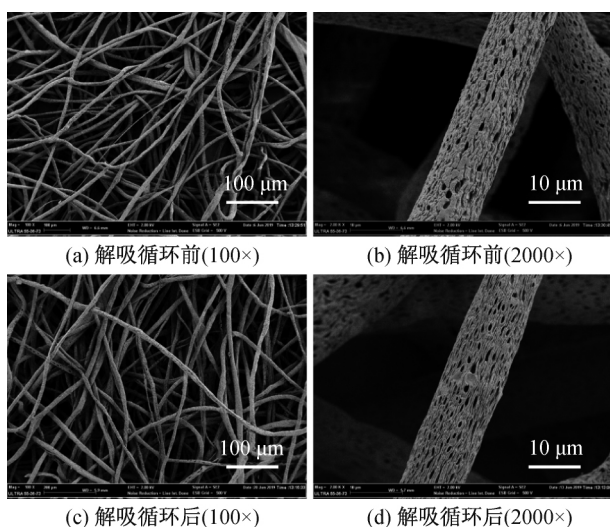


图 11 3% MMT/CA 多孔复合纤维膜解吸循环前后的 SEM 图

3 结 论

本文以绿色环保的 CA 作为纺丝基材,以天然的重金属离子吸附材料 MMT 为添加剂,采用高效成丝的离心纺丝技术以制备 MMT/CA 多孔复合纤维膜,并应用于对 Cu^{2+} 的吸附。研究主要结论如下:

a) 基于前期实验探究,在其他纺丝参数不变的情况下,溶剂 DCM 和 DMSO 在配比为 8:2 时,可成功制备得到具有多孔结构的 CA 纤维膜。

b) 经过 SEM、FTIR、EDS 和 TGA 对 MMT/CA 多孔复合纤维膜的分析发现 MMT 以可观的附载量成功附载在复合纤维膜上,并随着其添加量的增加,复合纤维的直径也随之增大。

c) 制备的 MMT/CA 多孔复合纤维膜对 Cu^{2+} 最大吸附量可达 44.243 mg/g,经过 5 次解吸循环后,仍能维持 80% 以上的吸附效果,说明其具有一定的重复利用性能,且多次循环后纤维形貌并未发生明显变化。

参考文献:

- [1] Cai J, Lei M, Zhang Q, et al. Electrospun composite nanofiber mats of Cellulose @ Organically modified montmorillonite for heavy metal ion removal: Design, characterization, evaluation of absorption performance [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 92:10-16.
- [2] Wang F F, Ge M Q. Fibrous mat of chitosan/polyvinyl alcohol/containing cerium (Ⅲ) for the removal of chromium (VI) from aqueous solution [J]. Textile Research Journal, 2013, 83(6): 628-637.
- [3] Pang M, Kano N, Imaizumi H. Adsorption of

- chromium (VI) from aqueous solution using zeolite/chitosan hybrid composite [J]. Journal of Chemistry & Chemistry Engineering, 2015, 9: 433-441.
- [4] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理 [J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(4): 54-56.
- [5] 潘科, 朱艾嘉, 徐志斌, 等. 中国近海和河口环境铜污染的状况 [J]. 生态毒理学报, 2014, 9(4): 618-631.
- [6] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展 [J]. 环境化学, 2018, 37(9): 2016-2024.
- [7] Karthik R, Meenakshi S. Adsorption study on removal of Cr(VI) ions by polyaniline composite [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 54(11): 3083-3093.
- [8] 邵德毅. 吸附法处理重金属废水污染的研究进展 [J]. 山东化工, 2019, 48(7): 57-59.
- [9] Lin L D, Lin Y, Li C J, et al. Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 148: 32-40.
- [10] Pereira F A R, Sousa K S, Cavalcanti G R S, et al. Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 61: 471-478.
- [11] 管东红, 管映兵, 杨帆. 粘土矿物及其衍生物处理重金属废水的应用研究进展 [J]. 广东化工, 2019, 46(17): 117-118.
- [12] 邹成龙. 磁性膨润土材料制备及吸附重金属离子与再生研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2019, 4-5.
- [13] Thirumavalavan M, Lai Y L, Lin L C, et al. Cellulose-based native and surface modified fruit peels for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution: Langmuir adsorption isotherms [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(3): 1186-1192.
- [14] 李亚男, 钟运锦, 蒋丽源, 等. 离心纺丝制备 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能 [J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(6): 680-685.
- [15] 熊亚, 张斌, 郁崇文, 等. DMSO/TEAC 对苧麻纤维柔软处理探究 [J]. 中国麻业科学, 2017, 39(1): 44-49.
- [16] 王江南, 刘海清. 静电纺丝制备多孔醋酸纤维素超细纤维 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 133-136.
- [17] 关文斌, 赵彬侠, 邱爽, 等. Cr(VI) 在改性蒙脱土上吸附行为的研究 [J]. 西北大学学报(自然科学版), 2016, 46(3): 375-380.
- [18] Du A J, Sun D D, Leckie J O. Sequestration of cadmium ions using titanate nanotube [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 187(1/3): 401-406.

(责任编辑:刘国金)