

改性核桃壳生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附研究

燕 翔¹, 王都留¹, 张少飞¹, 李午寅², 董晓宁³, 王俊辉¹, 范秀梅¹

(1. 陇南师范高等专科学校农林技术学院, 甘肃 成县 742500;

2. 甘肃机电职业技术学院经济管理学院, 甘肃 天水 741001;

3. 天水师范学院化学工程与技术学院, 甘肃 天水 71001)

[摘 要] 为了考察农林废弃物核桃壳对重金属 Pb(II) 的吸附性能, 以核桃壳为原料, 采用微波-H₂O₂ 耦合改性的方法制备改性核桃壳生物炭, 并对其进行电子扫描电镜、X 射线衍射和红外吸收光谱分析。考察了溶液 pH 值、核桃壳生物炭投加量、吸附时间、温度、Pb(II) 初始浓度等因素对改性核桃壳生物炭吸附模拟水溶液中 Pb(II) 的影响。表征结果表明, 改性生物炭具有无定形碳结构, 炭颗粒表面具有微米级的大小不一、形状各异的孔隙结构; C=O、C-O、C=C 等基团的含量较改性前有所增加。在初始离子浓度为 400 mg/L、核桃壳生物炭投加量为 16 mg/L、pH 值为 4.0、温度 25 ℃、吸附时间 180 min 的条件下, 改性生物炭对 Pb(II) 的吸附率达到 99.5%。吸附试验结果表明, 微波-H₂O₂ 耦合改性核桃壳生物炭对于高浓度含 Pb(II) 废水具有良好的吸附效果。

[关键词] 核桃壳; 微波加热; H₂O₂; 耦合改性; Pb(II); 吸附效率; 含铅废水

[中图分类号] TQ424; X703.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)02-0125-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.020

0 引言

我国的水体、土壤中 Pb(II) 污染现状严峻。相关调查显示, 上海、台州、深圳等地水产品普遍存在 Pb(II) 污染^[1]; 2016—2018 年甘肃省 14 个市所售蔬菜调查表明, 各类蔬菜中均检出 Pb(II)^[2]。Pb(II) 经食物链进入人体, 对人的健康构成严重威胁, 因此治理重金属污染已刻不容缓。去除废水中 Pb(II) 的方法主要包括离子交换法、化学沉淀法、电化学法、膜过滤法和吸附法等, 其中吸附法因去除重金属离子效果稳定、经济高效等优点而被广泛应用, 而生物炭是重金属污染处理中常用的吸附剂^[3]。

核桃壳因内部具有发达的孔隙结构, 其分子结

构中含有羰基、羧基、羟基、芳基、氨基、共轭双键等活性基团, 是近年来制备生物炭的热门农林废弃物^[4]。

微波加热是一种常用的制备碳质吸附材料的方法, 通过微波辐射与生物质材料内部的粒子直接作用, 使生物质材料碳化成生物炭, 同时碳材料有利于对微波的吸收。微波加热的特点是升温速率很高^[5-7]。吴文炳等^[8]以废弃核桃壳为碳源, 以磷酸钠盐为活化剂, 用微波辐射法制备大孔型活性炭; 康琴琴等^[9]以氯化锌和碳酸钾为活化剂, 通过微波加热制备核桃壳活性炭。幸让新^[10]分别采用微波-氯化锌活化和微波-磷酸活化 2 种方法制备核桃壳活性炭。张红娟等^[11]采用微波辅助原位开环法制备核桃壳粉/聚乳酸(WSP/PLA) 复合材料。王力臻等^[12]以核桃壳为碳源, 采用微波辐射法制备了介孔活性炭, 其平均孔径为 4.44 nm, 介孔率为 78.51%, 比表面积达 1 530 m²/g, 为不规则、疏松多孔的无定形结构。

微波加热具有高效、节能、无污染的特点。而过氧化氢作为一种绿色氧化剂, 用作生物炭的活化剂, 可以避免其他化学活化剂(例如 KOH、NaOH、ZnCl₂

[收稿日期] 2021-10-26 [修订日期] 2021-11-26

[录用日期] 2021-11-27 [出版日期] 2022-04-28

[作者简介] 燕翔(1969—), 男, 副教授, 理学学士, 主要从事农林固体废物废弃物综合利用研究。

[基金项目] 甘肃省陇南市科技计划项目(2021-15); 甘肃省自然科学基金(17JR5RK008); 甘肃省青年科技基金计划项目(20JR5RK623); 陇南市社会化出资科技计划项目(2021-SZ-09)。

[引用格式] 燕翔, 王都留, 张少飞, 等. 改性核桃壳生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 125-131.

等)的强腐蚀性和二次污染。试验以原生核桃壳(Original Walnut Shell,记作 OWS)为原料,采用微波-H₂O₂活化方法制备核桃壳生物炭(Modified Walnut Shell Biochar,记作 MWSB),并进行 XRD、SEM、FT-IR 形貌表征,研究了 MWSB 对模拟废水中 Pb(Ⅱ)的吸附性能的影响因素,以期为含铅废水的处理和核桃壳的利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

核桃壳:产自甘肃省陇南市成县,经破碎、粉碎、洗净、干燥并过筛处理。

1.1.2 试剂

试验所用的原料及试剂见表 1。

表 1 所用原料和试剂

Table 1 Raw materials and reagents		
试剂名称	试剂等级	生产厂家
H ₂ O ₂	分析纯	西安三浦精细化工厂
Pb(NO ₃) ₂	分析纯	天津市红岩化学试剂厂
二甲酚橙	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
邻菲罗啉	分析纯	上海山浦化工有限公司
六次甲基四胺	分析纯	天津市津北精细化工有限公司

1.1.3 仪器

试验所用的仪器见表 2。

表 2 所用仪器

Table 2 Instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
美的微波炉	M1-211A	美的集团股份有限公司
场发射扫描电镜	JSM-7610FPlus	日本电子株式会社(JEOL)
X 射线衍射仪	XRD-6000	津岛国际贸易(上海)有限公司
紫外可见分光光度计	labxUV-2600	津岛仪器(苏州)苏州有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	FTIR-650	天津港东科技发展股份有限公司
恒温培养振荡器	TS-200B	上海捷呈实验仪器有限公司
多功能粉碎机	400Y	金华永康市铂欧五金厂
电热恒温鼓风干燥箱	GZX-GFC-101-O-BS	上海博泰实验设备有限公司
恒温水浴锅	HH-1	常州市金坛友联仪器研究所

1.2 试验方法

1.2.1 改性核桃壳生物炭的制备

将 10 g 已预处理的原生核桃壳粉(OWS)放入坩埚中,盖上盖子,在微波炉中高火碳化 25 min,再用 30 mL 浓度 30% 的过氧化氢浸泡 120 min,抽滤后洗涤至中性,在温度 50 ℃ 下烘干,得到微波-H₂O₂耦合改性核桃壳生物炭(MWSB),研细,过 40 目(孔径 0.425 mm)筛,密封保存。

1.2.2 改性核桃壳生物炭对 Pb(Ⅱ)的吸附试验

移取 50 mL 浓度为 100 mg/L 的 Pb(Ⅱ)标准溶液,调节 pH 值,然后加入一定质量的 MWSB,在一定温度和 150 r/min 转速下振荡吸附一定时间。过滤后取 1 mL 滤液放于 50 mL 的容量瓶中,依次加入 1.00 mL 浓度 2 g/L 的二甲酚橙溶液、4.00 mL 浓度 1.5 g/L 的邻菲罗啉溶液以及 1.50 mL 浓度 400 g/L 的六次甲基四胺溶液,振荡、显色 10 min 后,用紫外分光光度计(665 nm 波长)测定滤液的吸

光度,计算滤液中 Pb(Ⅱ)浓度。

1.3 数据处理

MWSB 对 Pb(Ⅱ)吸附量和去除率分别按公式(1)、(2)计算:

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{m} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: q 为吸附量,mg/g; η 为去除率,%; c_0 、 c 为吸附前、后 Pb(Ⅱ)的浓度,mg/L; V 为 Pb(Ⅱ)溶液体积,L; m 为改性核桃壳生物炭的质量,g。

2 结果与分析

2.1 SEM 图表征结果分析

利用电子扫描电镜(SEM)对 OWS、MWSB 进行微观结构和微观形态观察,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,OWS 颗粒呈大小不一的碎片

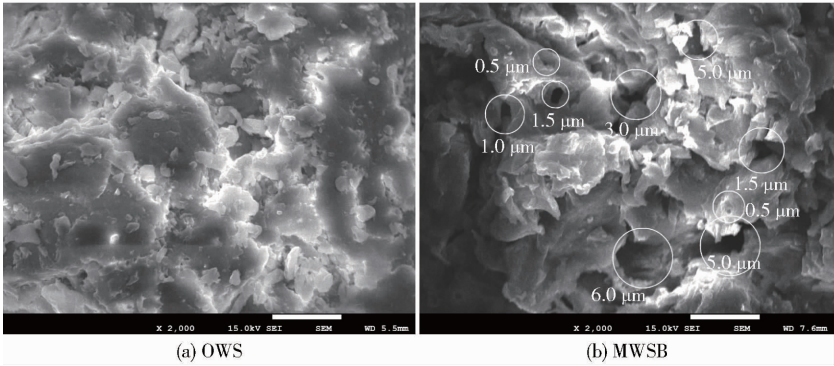


图 1 OWS 和 MWSB 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of OWS and MWSB

结构,并紧密地堆积在一起,颗粒表面较为光滑致密,表面存在极少量的极微小孔隙。MWSB 颗粒表面粗糙,呈不规则形态,具有大小不一、形状多样、分布不均的孔隙结构,孔道的直径为 0~6 μm,孔道或单独存在,或交叉出现。MWSB 的孔道均为微米级结构,这些丰富的孔隙结构和凹凸不平、粗糙的表面结构增加了核桃壳生物炭的比表面积,更有利于对 Pb(Ⅱ) 的吸附^[13]。

2.2 X 射线衍射图谱分析

采用 XRD-6000 型 X 射线衍仪对 OWS、MWSB 进行晶体性质测试。OWS 和 MWSB 的 XRD 图谱如图 2 所示。

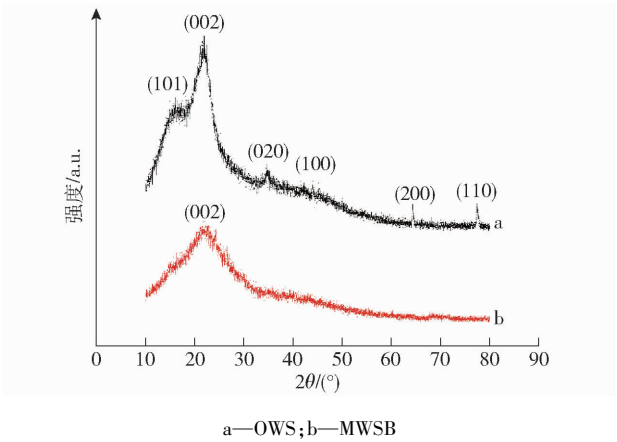


图 2 OWS 和 MWSB 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD images of OWS and MWSB

由图 2 可以看出,OWS 和 MWSB 在 $2\theta = 16 \sim 30^\circ$ 处有一宽衍射峰出现,归属于非晶态的无定形碳^[14]; 45.12° 是纤维素的 (100) 晶面的衍射峰。而 MWSB 在约 21.82° 处的主衍射峰不如改性前尖锐,OWS 纤维素的 (101) 晶面、(100) 晶面的衍射峰以

及 35° 、 65° 和 77° 处的衍射峰均消失,表明微波活化使核桃壳颗粒表面烧蚀严重,破坏了核桃壳晶型结构。因此微波- H_2O_2 耦合改性的 MWSB 具有不规则、疏松多孔的无定形碳结构。

2.3 红外光谱分析

利用傅里叶-红外光谱仪 (FT-IR) 检测核桃壳改性前、后的表面官能团的变化,结果如图 3 所示。

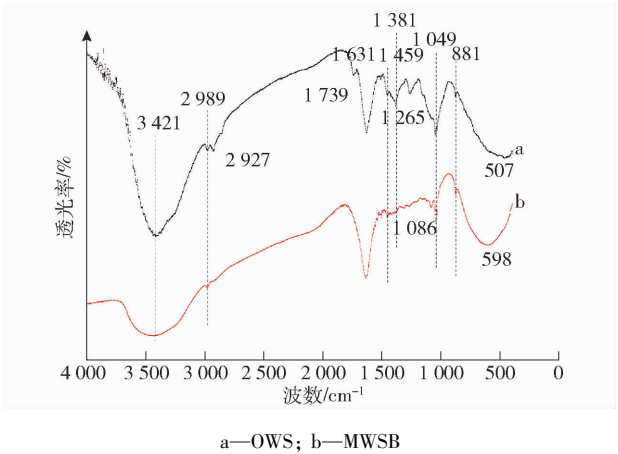


图 3 OWS 和 MWSB 的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR images of OWS 和 MWSB

由图 3 中 OWS 的 XRD 图谱可知, 3421 cm^{-1} 附近的强宽峰为大量 O—H 键和少量 N—H 键的伸缩振动吸收峰^[15], 2989 cm^{-1} 和 2927 cm^{-1} 处的吸收峰归属于饱和 C—H 键的伸缩振动; 1739 cm^{-1} 处的吸收峰为纤维素中羧基 C=O 的伸缩振动; 1631 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动特征峰; 1049 cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动特征峰; 1511 cm^{-1} 和 1459 cm^{-1} 附近出现多重峰是芳环的特征峰骨架振动,是木质素特征的红外光谱^[16]; 1265 cm^{-1} 处的吸收峰归属于纤

纤维素环上醚键 C—O—C 的伸缩振动; 881 cm^{-1} 处存在醛类的 C—H 键(面外)弯曲振动吸收峰^[17]。FT-IR 分析表明,核桃壳中可能存在羧基、酮基、醛基、醚基或内酯基。

由图 3 中 MWSB 的 XRD 图谱可看出, MWSB 的主要红外吸收峰的位置与 OWS 相比变化不大,但含氧官能团的相对含量发生了较大变化。 $3\,421\text{ cm}^{-1}$ 附近的强宽峰变钝,且多个小峰消失,表明—OH 基团参与了反应^[18]; $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失,表明 C—H 键发生脱水反应; $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 处的半纤维素的 C=O 键特征伸缩振动吸收峰的消失; $1\,265\text{ cm}^{-1}$ 处的纤维素环上 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰消失; $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基或醛酮中 C=O 键特征吸收峰以及 C=C 键的伸缩振动峰有所增强。 $1\,086\text{ cm}^{-1}$ 处的纤维素中 C—O 键的伸缩振动吸收峰增强^[2,19]。以上结果表明,经微波- H_2O_2 耦合改性制备的 MWSB 中的羧基或醛酮中的 C=O、C—O、C=C 官能团含量增加。

2.4 MWSB 吸附 Pb(II) 的性能

2.4.1 Pb(II) 标准曲线

Pb(II) 标准工作曲线如图 4 所示。Pb(II) 浓度(x)与吸光度(y)的曲线方程为 $y = 0.010\,95x + 0.132\,29$, 线性相关系数 R^2 为 $0.999\,28$, 表明吸光度值与 Pb(II) 浓度呈良好的线性关系, 测定滤液的吸光度的方法适用于本次研究的样品中 Pb(II) 含量测定。

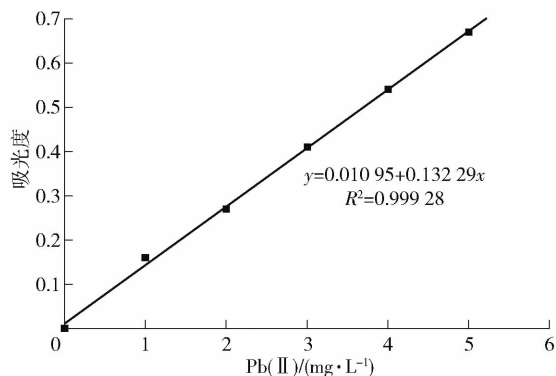


图 4 Pb(II) 标准工作曲线

Fig. 4 Standard operating curve of Pb(II)

2.4.2 pH 值对 MWSB 吸附 Pb(II) 的影响

准确取 50 mL 浓度为 100 mg/L 的 Pb(II) 溶液, 加入 0.1 g MWSB, 调节 pH 值, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速 150 r/min 下振荡 120 min , 考察溶液 pH 值对 MWSB

吸附 Pb(II) 效果的影响, 结果如图 5 所示。

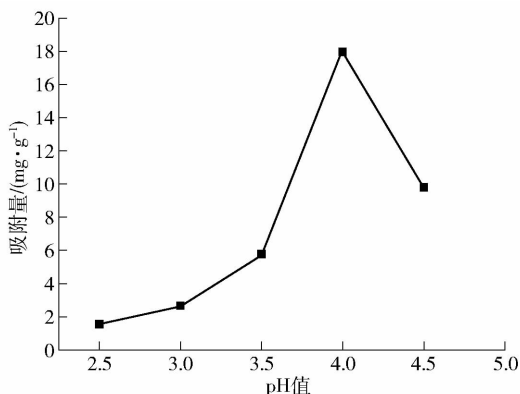


图 5 pH 值对吸附 Pb(II) 的影响

Fig. 5 Effect of pH on Pb(II) adsorption

由图 5 可知: 在 $\text{pH} < 4.0$ 时, MWSB 对 Pb(II) 的吸附量随着 pH 值增高而增加, 因为在较低 pH 下 H^+ 浓度较高, H^+ 会与 Pb(II) 竞争 MWSB 表面的活性位点, 导致 Pb(II) 吸附量较低; 随着 pH 增高, H^+ 浓度逐渐降低, Pb(II) 竞争力相对增强, 同时 MWSB 表面的羧基、羟基的解离程度增强, Pb(II) 吸附量逐渐增加; pH 4.0 时, Pb(II) 吸附量达到最大值; 随着 pH 值的逐渐增大, H^+ 浓度逐渐减小, Pb(II) 开始以 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 形式存在^[20], Pb(II) 浓度降低, MWSB 对 Pb(II) 的吸附量逐渐降低。因此, MWSB 吸附 Pb(II) 溶液的最佳初始 pH 值应控制为 4.0 。

2.4.3 投放量对 MWSB 吸附 Pb(II) 的影响

移取 50 mL 浓度为 100 mg/L 的 Pb(II) 溶液, 调节 pH 值为 4.0 , 分别加入不等量 MWSB, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、转速 150 r/min 下振荡吸附 120 min , 考察 MWSB 的投放量对吸附 Pb(II) 的影响, 试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着吸附剂投加量的增加, MWSB 对 Pb(II) 的单位吸附量逐步减小, 这是因为根据浓度平衡的原理, 吸附剂投加量的增加会使单位质量吸附剂的吸附量下降^[21]。MWSB 对 Pb(II) 去除率随着投加量的加大而增加, 这是由于吸附剂投加量的增加, 其对 Pb(II) 的吸附位点增多, 使得吸附量增加, Pb(II) 去除率不断增加。当投放量为 16.00 g/L 时, 去除率达到 79.1% 。综合考虑吸附效果和成本, MWSB 吸附 Pb(II) 的最佳投加量为 16.0 g/L (即 $0.8\text{ g}/50\text{ mL}$) 为宜。

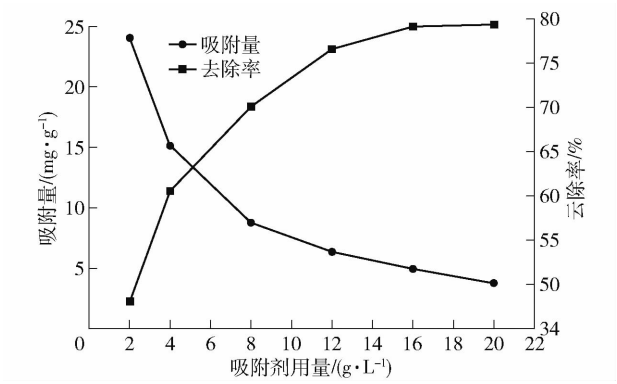


图 6 投放量对吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

Fig.6 Effect of adsorbent dosage on Pb(Ⅱ) adsorption

2. 4. 4 吸附时间对 Pb(Ⅱ) 吸附性能的影响

移取 50 mL 浓度为 100 mg/L 的 Pb(Ⅱ) 溶液, 调节 pH 值 4.0, 加入 0.8 g MWSB, 在 25 ℃、转速 150 r/min 下振荡吸附, 考察吸附时间对 MWSB 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响, 试验结果如图 7 所示。

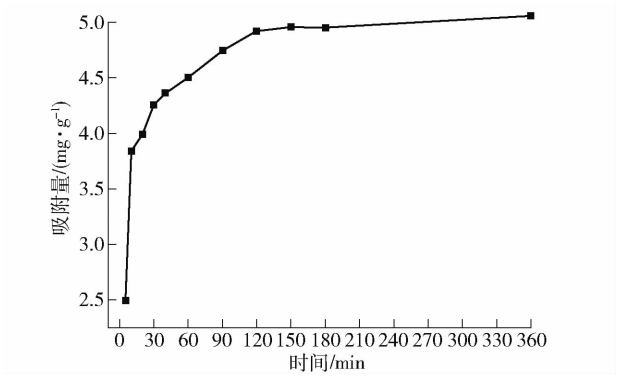


图 7 时间对吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

Fig.7 Effect of contact time on Pb(Ⅱ) adsorption

由图 7 可知, 吸附初期(0 ~ 60 min), 吸附量随时间快速升高, 这是因为此时吸附剂的吸附点位和溶液中 Pb(Ⅱ) 浓度均处在最大值, 吸附传质动力较大, 吸附速率较快; 在 60 ~ 180 min 时, Pb(Ⅱ) 吸附量缓慢升高; 在 180 min 后, MWSB 表面的活性吸附点位点几近饱和, Pb(Ⅱ) 吸附基本处于平衡阶段, 吸附量增幅较小^[22]。因此, MWSB 对 Pb(Ⅱ) 的吸附平衡点位于吸附时间 180 min 处。

2. 4. 5 温度对 MWSB 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

移取 50 mL 浓度为 100 mg/L 的 Pb(Ⅱ) 溶液, 调节 pH 值为 4.0, 加入 0.8 g MWSB, 在转速 150 r/min 的条件下振荡吸附 180 min, 考察温度对

MWSB 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响, 试验结果如图 8 所示。

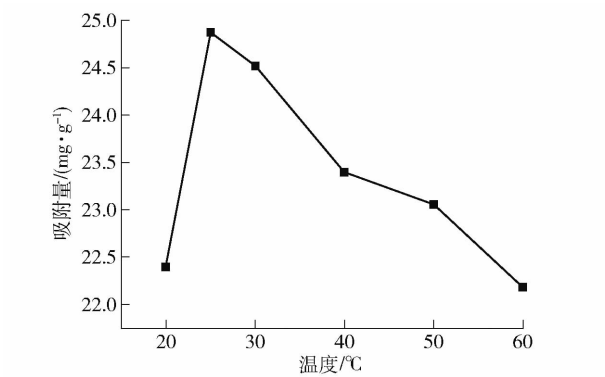


图 8 温度对吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

Fig.8 Effect of temperature on Pb(Ⅱ) adsorption

由图 8 可知, MWSB 对 Pb(Ⅱ) 的吸附量随温度升高呈现先增大后降低的趋势, 温度为 25 ℃ 时, 去除率达最大值。25 ℃ 后, Pb(Ⅱ) 的解吸速度加快, MWSB 的吸附能力降低。故 MWSB 吸附 Pb(Ⅱ) 的最佳温度以 25 ℃ 为宜。

2. 4. 6 Pb(Ⅱ) 初始浓度对 MWSB 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

移取 pH 值为 4.0 的初始浓度为 40 ~ 400 mg/L (以 20 mg/L 为梯度) 的 Pb(Ⅱ) 溶液 50 mL, 分别加入 0.8 g MWSB, 在 25 ℃、转速 150 r/min 下振荡吸附 180 min, 考察 MWSB 投放量对 Pb(Ⅱ) 吸附效果的影响, 试验结果如图 9 所示。

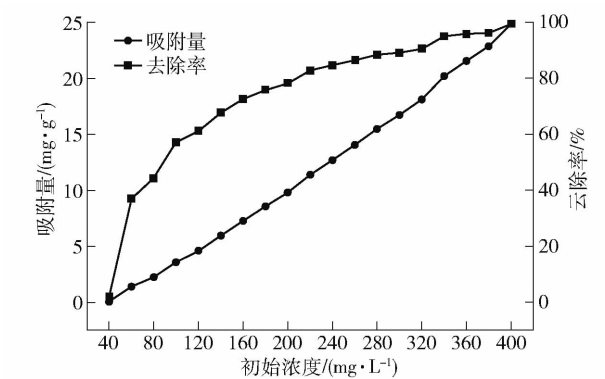


图 9 初始浓度对吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

Fig.9 Effect of initial concentration on Pb(Ⅱ) adsorption

由图 9 可知, 随着 Pb(Ⅱ) 初始浓度增大, 核桃壳生物炭对 Pb(Ⅱ) 的吸附量和去除率均增大, 当 Pb(Ⅱ) 初始浓度增大到 400 mg/L 时, 去除率达到 99.5%。因此, MWSB 适用于吸附高浓度 Pb(Ⅱ) 废水。

3 结论

1) SEM、XRD 和 FT-IR 分析表明,微波-H₂O₂ 耦合改性制备的 MWSB 表面形成丰富的微米级孔隙结构,具有无定形碳结构,C=O、C—O、C=C 基团的含量增加。

2) 对于 pH 值 4.0、初始浓度为 400 mg/L 的 Pb(II) 模拟废水,在吸附剂投放量为 16.0 g/L、温度为 25 ℃、转速 150 r/min 条件下吸附 180 min, MWSB 对 Pb(II) 的去除率达到 99.5%,吸附量为 24.87 mg/g。MWSB 对于高浓度 Pb(II) 废水具有良好的吸附效果。

[参考文献]

- [1] 黄超, 罗米娜, 陈馥, 等. 核桃壳基磁性生物炭对亚甲基蓝的吸附特性研究[J]. 应用化工, 2020, 49(8): 1956–1961, 1965.
HUANG Chao, LUO Mina, CHEN Fu. Measurement of copper content in resin-bearing copper raw material by using ashing-acid dissolution iodometry [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(8): 1956–1961, 1965.
- [2] 严云, 杨公秀, 李松, 等. 核桃壳磁性活性炭的制备及条件优化[J]. 环境工程, 2018, 36(3): 138–142.
YAN Yun, YANG Gongxiu, LI Song, et al. Preparation and optimization of magnetic activated carbon for walnut shell[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(3): 138–142.
- [3] 鲁秀国, 郑宇佳, 武今巾. 改性核桃壳生物炭对模拟水样中 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2021, 37(1): 26–41.
LU Xiuguo, ZHENG Yuji, WU Jinjin. Study on adsorption of Pb(II) in water with modified walnut shells biochar[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2021, 37(1): 26–41.
- [4] 郑志锋, 邹局春, 花勃, 等. 核桃壳化学组分的研究[J]. 西南林学院学报, 2006, 26(2): 33–36.
ZHENG Zhifeng, ZOU Juchun, HUA Bo, et al. Study on the constituents of walnut shell[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2006, 26(2): 33–36.
- [5] HOSEINZADEH H R, WAN D W M A, SAHU J N, et al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 100(6): 1–11.
- [6] WANG W L, ZHAO CH, SUN J, et al. Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process[J]. Energy, 2015, 87: 678–685.
- [7] DUAN X H, SRINIVASAKANNAN C, PENG J H, et al. Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(9): 3920–3926.

- [8] 吴文炳, 张秀喜, 陈建华. 核桃壳大孔活性炭的微波制备及对 Pb(II) 和染料的共吸附[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(12): 461–464.
WU Wenbing, ZHANG Xiuxi, CHEN Jianhua. Microwave-assisted preparation of macroporous activated carbon from walnut shell and its coadsorption of Pb(II) and dye[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(12): 461–464.
- [9] 康琴琴, 王东田, 李学艳, 等. 微波法制备活性炭及去除水中双酚 A 的研究[J]. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2011, 24(2): 1–4, 14.
KANG Qinqin, WANG Dongtian, LI Xueyan, et al. Treatment of domestic sewerage from small towns with the combined process of EGSB and CRI[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Engineering and Technology), 2011, 24(2): 1–4, 14.
- [10] 幸让新. 新疆薄皮核桃壳活性炭制备及应用研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2010.
XING Rangxin. Study on the preparation and application of activated carbon of xinjiang thin-skinned walnut shell[D]. Shihezi: Shihezi University, 2010.
- [11] 张红娟, 郑红娟. 正交优化微波合成核桃壳粉/聚乳酸复合材料的工艺研究[J]. 现代化工, 2019, 39(11): 113–116.
ZHANG Hongjuan, ZHENG Hongjuan. Orthogonal optimization for synthesis of WSP/PLA composites by microwave[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(11): 113–116.
- [12] 王力臻, 闻红丽, 孙淑敏, 等. 以核桃壳为碳源微波加热制备介孔活性炭[J]. 功能材料, 2014, 45(18): 18144–18147, 18152.
WANG Lizhen, WEN Hongli, SUN Shumin, et al. Preparation of mesoporous activated carbon by microwave heating using walnut shell as carbon source[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(18): 18144–18147, 18152.
- [13] 赵阳, 高建民, 郝新敏, 等. 基于 KOH 活化法的核桃壳基活性炭制备及其表征[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(2): 262–266.
ZHAO Yang, GAO Jianmin, HAO Xinmin, et al. Preparation and characterization of the carbon purified from the walnut shells activated chemically with KOH[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16(2): 262–266.
- [14] 王奇飞, 李芬, 李梁, 等. 基于生物质废弃物制备复合脱硫剂的研究[J]. 材料导报, 2016, 30(4): 21–24, 46.
WANG Qifei, LI Fen, LI Liang, et al. Study on the preparation of a composite desulfurizer from biomass waste[J]. Materials Review, 2016, 30(4): 21–24, 46.
- [15] 鲁秀国, 段建菊, 黄林长, 等. 氮炭化核桃壳对 Cr(VI) 的吸附特性与机理[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3446–3452.
LU Xiuguo, DUAN Jianju, HUANG Linzhang, et al. Nitrogen carbonized walnut shell for Cr(VI) adsorption: behaviors and

- mechanism[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(6): 3446–3452.
- [16] 付国家, 张建社, 郭庆杰. 核桃壳化学-物理耦合活化法制备活性炭及其表征[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2012, 33(2): 127–130.
- FU Guojia, ZHANG Jianshe, GUO Qingjie. Preparation and characterization of activated carbon from walnut shell by coupled physiochemical activation[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science edition), 2012, 33(2): 127–130.
- [17] 鲁秀国, 段建菊, 唐朝春. 氯化锌造孔壳炭对 Cr(VI) 的吸附研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(6): 90–94.
- LU Xiuguo, DUAN Jianju, TANG Chaohun. Study on the adsorption of Cr(VI) by zinc chloride pore-forming shell carbon[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(6): 90–94.
- [18] 常爱香, 安燕, 胡鸣鸣, 等. 改性核桃壳处理含 Cr(VI) 废水的效果[J]. 南方农业学报, 2016, 47(2): 267–272.
- CHANG Aixiang, AN Yan, HU Mingming, et al. Treatment effect of modified walnuts on wastewater containing Cr(VI)[J]. Journal of Southern Agriculture, 2016, 47(2): 267–272.
- [19] 李倩, 张宇, 任欢杰. 过氧化氢改性花生壳对铬(VI) 的吸附[J]. 应用化工, 2019, 48(2): 272–275.
- LI Qian, ZHANG Yu, REN Huanjie. Adsorption of Cr(VI) on peanut shells modified by H₂O₂[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(2): 272–275.
- [20] 冯宁川. 橘子皮化学改性及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- FENG Ningchuan. Study on chemical modification of orange peel and its adsorption behavior for heavy metal ions[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [21] 谭师林, 白雪岩, 王霞, 等. 改性木质纤维素/蒙脱土对 Pb(Ⅱ) 的吸附研究[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 70–77.
- TAN Shilin, BAI Xueyan, WANG Xia, et al. Adsorption of Pb(Ⅱ) on modified lignocellulose/montmorillonite[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University (Natural Science Edition), 2019, 40(4): 70–77.
- [22] 刘晓红, 李甜甜, 邓倩倩. 改性核桃果皮基活性炭对 Cu²⁺ 的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(12): 6295–6300.
- LIU Xiaohong, LI Tiantian, DENG Qianqian. Adsorption of Cu²⁺ onto modified activated carbon prepared from walnut peel[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(12): 6295–6300.

Preparation of modified walnut shell biochar and its adsorption of Pb(Ⅱ)

YAN Xiang¹, WANG Du-liu¹, ZHANG Shao-fei¹, LI Wu-yin², DONG Xiao-ning³, WANG Jun-hui¹, FAN Xiu-mei¹

(1. College of Agricultural and Forestry Technical, Longnan Teachers College, Chengxian 742500, China;

2. School of Economics & Management, Gansu Institute of Mechanical & Electrical Engineering, Tianshui 741001, China;

3. College of Chemical Engineering and Technology, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China)

Abstract: In order to investigate the adsorption capacity of heavy metal Pb(Ⅱ) from agricultural and forestry waste walnut shell, modified walnut shell biochar was prepared by microwave-H₂O₂ coupling modification method, and analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffraction and infrared absorption spectrum. The effects of pH, adsorption time, temperature, amount of adsorbent and initial concentration on the adsorption of Pb(Ⅱ) from simulated aqueous solution with modified walnut shell activated carbon were investigated. The characterization results showed that the modified biochar had amorphous carbon structure, uneven surface of carbon particles and abundant pore structures of different sizes and shapes. The contents of C=O, C—O, C=C groups increased compared with those before modification. Under the conditions of initial ion concentration of 400 mg/L, dosage of 16 mg/L, pH 4.0, temperature of 25 °C and adsorption time of 180 min, the adsorption rate of Pb(Ⅱ) by modified biochar reaches 99.5%. The results of adsorption experiments show that the microwave-H₂O₂ coupling modified walnut shell biochar has good adsorption effect on high concentration Pb(Ⅱ)-containing wastewater.

Key words: walnut shell; microwave heating; hydrogen peroxide; coupling modified; Pb(Ⅱ); adsorption efficiency; Pb(Ⅱ)-containing wastewater