

综合利用与环保

壳聚糖/磁性核桃壳生物炭的制备及其对 高浓度 Pb(II) 的吸附

燕翔, 杨建东, 韩丽, 王都留, 袁贵霞, 范秀梅, 周雅丽, 郭宗杰, 侯峰
(陇南师范高等专科学校 农林技术学院, 甘肃 成县 742500)

[摘要] 以核桃壳粉作为生物质原料,依次采用 H_2O_2 和 $FeCl_3$ 为改性剂,在限氧条件下制备磁性核桃壳生物炭,然后以壳聚糖为改性剂、聚乙二醇为交联剂,制备了壳聚糖/磁性核桃壳生物炭复合材料(CS/MWSB),采用 SEM、FT-IR、 N_2 脱附、XRD、XPS、VSM 技术对其形貌和理化性质进行表征,并通过静态试验考察了 CS/MWSB 对模拟废水中 Pb(II) 的吸附性能。结果表明:CS/MWSB 的表面有大量微孔结构,表面负载球状 Fe_3O_4 颗粒和壳聚糖,CS/MWSB 的活性基团和芳香基团有所增加;壳聚糖负载量为 30% 的 CS/MWSB 对 Pb(II) 的吸附能力最强;对于初始浓度为 400 mg/L 的 Pb(II) 溶液,当吸附剂投加量为 4 g/L 时,在 pH 为 5.0、温度为 40 °C 吸附 3 h 时,CS/MWSB 对 Pb(II) 的吸附率达 90.86%,吸附容量为 89.86 mg/g;CS/MWSB 对 Pb(II) 的吸附符合准二级动力学方程,吸附过程以化学吸附为主。CS/MWSB 可用于对于高浓度 Pb(II) 废水的处理。

[关键词] 核桃壳; 磁性生物炭; 壳聚糖; 吸附; 铅离子; 废水处理; 重金属; 动力学分析

[中图分类号] TQ085+.4; TQ424.1+5; X712 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)05-0135-11
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.016

利用农林废弃物核桃壳制备生物质吸附剂处理 Pb(II) 污染废水已有较多的研究,这些生物质吸附剂大多存在质量轻、粒度小、固液分离困难等缺点^[1-6]。磁性生物炭不仅可提高水中重金属离子的去除率,并且可实现吸附剂的分离回收,因此,近年来核桃壳吸附剂制备研究开始转向磁性生物炭复合材料^[4,7-9]。但磁性生物炭粒子在吸附过程中多存在颗粒团聚问题。针对此,研究采用壳聚糖(chitosan,记作 CS)对生物炭进行功能修饰,不仅可以克服颗粒团聚问题,同时还可引入大量 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等活性基团,增加生物炭粒子的反应活性和

活性位点,通过螯合作用、离子交换或形成离子对等方式,提高生物炭对水中重金属离子的吸附性能^[1]。刘雪梅等^[10]制备的壳聚糖/磁性甘蔗渣生物炭对 Cr(VI) 吸附去除率为 98.7%。不同赋磁方法可生成 $\gamma-Fe_2O_3$ ^[11]、 Fe_3O_4 ^[12] 和纳米零价铁^[13] 等铁磁性化合物,也会影响磁性生物炭的结构和吸附性能。生物炭的吸附性能与生物质原料和制备工艺有密切关系。核桃壳的含碳量高、孔隙结构发达、活性基团丰富,可用作制备生物炭的原料。近年来我国的核桃种植业规模不断扩大。据统计,2021 年我国的核桃产量达 110 万 t^[14],尤其在北方地区,核桃壳是数量可观、价廉易得的农林固体废物资源。但目前国内外关于利用核桃壳制备磁性生物炭并用于重金属离子吸附的研究报道不多。

本文以核桃壳为原料,以浸渍法制得磁性核桃壳生物炭(magnetic walnut shell biochar,记作 MWSB),再以聚乙二醇为交联剂,制备了壳聚糖/磁性核桃壳生物炭复合材料(chitosan/magnetic walnut shell biochar,记作 CS/MWSB),利用 SEM、FT-IR、

[收稿日期] 2023-02-25

[第一作者] 燕翔(1969—),男,甘肃陇南市人,教授,理学学士,主要从事农林固体废物综合利用研究。

[基金项目] 甘肃省陇南市科技计划项目(2021-15);甘肃省科技计划项目(22JR4ZK114);陇南市强科技奖补资金项目(2023-S·QKJ-36)。

[引用格式] 燕翔,杨建东,韩丽,等.壳聚糖/磁性核桃壳生物炭的制备及其对高浓度 Pb(II) 的吸附[J].中国有色冶金,2023,52(5):135-145.

BET、XRD、XPS、VSM 表征技术对材料的形貌和理化性质进行分析,并考察了溶液初始 pH 值、吸附剂用量、溶液的 Pb(II) 初始浓度、时间等因素对 CS/MWSB 吸附模拟废水中重金属 Pb(II) 的影响,以期核桃壳的综合利用及含 Pb(II) 废水的治理提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试验试剂

试验所用的药品与试剂见表 1。

表 1 试验药品与试剂

Table 1 Test drugs and reagents

药品或试剂名称	类别/纯度	生产厂家
聚乙二醇(400)	分析纯	福晨(天津)化学试剂有限公司
壳聚糖(CS)	分析纯	北京索莱宝科技有限公司
六水合氯化铁	分析纯	天津市巴斯夫化工有限公司
冰乙酸	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
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

1.1.2 试验仪器

试验主要仪器、型号及生产厂家见表 2。

表 2 试验仪器

Table 2 Test apparatus

仪器	型号	生产厂家
马弗炉	ZY-MB	洛阳中苑实验电炉厂
比表面积及孔径分析仪	ASAP2460	麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司
振动样品磁强计	LakeShore7404	美国 LakeShore 公司
X 射线光子能谱	Thermo Scientific K-Alpha	赛默飞世尔科技(中国)有限公司
场发射扫描电镜	Zeiss Sigma300	卡尔蔡司(上海)管理有限公司
X 射线衍射仪	Bruker D8 Advance	德国布鲁克 axs 有限公司
紫外可见分光光度计	labxUV-2600	岛津仪器(苏州)苏州有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	Thermo Scientific Nicolet iS20	赛默飞世尔科技(中国)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

1.2 材料制备

1.2.1 核桃壳生物炭的制备

按核桃壳:5% H₂O₂ (质量分数) = 1 g:3 mL 的比例,将一定量的核桃壳粉加入到 H₂O₂ 溶液中,搅拌 300 min,超声处理 60 min,过滤,65 °C 下烘干;然后在马弗炉中 400 °C 下限氧热解 120 min,冷却后洗至中性,65 °C 下烘干,即得核桃壳生物炭(walnut shell biochar,记作 WSB)。

1.2.2 磁性核桃壳生物炭的制备

称取 10 g WSB 加入到 100 mL 1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中,搅拌 120 min,超声处理 60 min,陈化 1 440 min,过滤,马弗炉中 500 °C 下限氧活化 120 min,依次用水和乙醇洗涤 3 次,65 °C 下烘干,即得磁性核桃壳生物炭(MWSB)。

1.2.3 壳聚糖/磁性核桃壳生物炭的制备

分别称量不同质量的 CS,加入到 500 mL 2% (体积分数)冰乙酸溶液中,密封搅拌 180 min,加入 10 mL 的聚乙二醇和一定量的 MWSB,60 °C 水浴锅中保温 120 min。过滤,用去离子水洗涤 3 ~ 5 次,65 °C 下烘干,得到不同壳聚糖负载量的壳聚糖/磁性核桃壳生物炭,记作 x% (质量分数) CS/MWSB(x = 10、20、30、40、50)。

1.3 材料的表征测试

利用电子扫描电镜(SEM)对 WSB、MWSB、CS/MWSB 进行微观结构和表面形态观察;利用比表面积及孔径分析仪分析样品 WSB、CS/MWSB 的比表面积及孔径;利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品 WSB、MWSB、CS/MWSB 分析,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 波数;利用 X 射线衍射仪对样品 WSB、MWSB、CS/MWSB 进行晶相分析;采用 X 射线光子能谱仪(XPS)对样品 WSB、CS/MWSB 进行 X 射线光子能分析,检测样品是否成功负载磁性 Fe₃O₄ 和 CS;利用多功能振动样品磁强计(VSM)测定 CS/MWSB 的磁性参数,测定条件为室温,磁场范围为 ±20 000 emu/g。

1.4 吸附试验

称取 MWSB、CS 以及 10% ~ 50% (质量分数) CS/MWSB 各 50 mg,分别加入到 50 mL 100 mg/L Pb(II) 溶液。在 25 °C 和 150 r/min 下振荡吸附 720 min,过滤后采用文献[5]方法,测量溶液中 Pb(II) 浓度,以确定 CS/MWSB 的 CS 最佳质量分数。

称取 0.05 ~ 1.0 g 的 30% CS/MWSB 吸附剂,

分别加入到 pH 值为 3.0 ~ 5.5、初始浓度为 50 ~ 400 mg/L 的 Pb(II) 溶液中,在转速 150 r/min、温度 20 ~ 60 °C 的条件下,振荡吸附 5 ~ 1 440 min,过滤后采用文献[5]方法,测量溶液中 Pb(II) 浓度,以考察溶液初始 pH 值、初始浓度、吸附剂投放量、吸附时间、温度等因素对 CS/MWSB 吸附 Pb(II) 的影响。

称取 0.2 g 30% CS/MWSB,加入到 50 mL 的去离子水中,振荡后静置,将磁铁置于试剂瓶的一侧,观察并比较磁分离效果。

利用式(1)~(2)计算材料对 Pb(II) 的吸附容量 q (mg/g) 和去除率 E (%)。

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 、 C_t 分别为 Pb(II) 溶液的起始浓度和吸附后浓度,mg/L; V 为 Pb(II) 溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

1.5 吸附动力学拟合

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述 MWSB 吸附 Pb²⁺ 的动力学过程^[15],模型方程分别见式(3)、式(4)。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

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

式中: t 为吸附时间,min; Q_e 为平衡吸附容量,mg/g; Q_t 为 t 时刻生物炭对重金属的吸附容量,mg/g; k_1 为准一级动力学方程反应速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学方程反应速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

为进一步确定吸附过程实际控速步骤,应用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对试验数据进行拟合^[15],模型方程见式(5)。

$$Q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间,min; k_{id} 为颗粒内扩散速率常数,mg·g⁻¹·min^{-1/2}; C 为与吸附剂边界层厚度有关的常数,mg/g。

2 结果与分析

2.1 CS/MWSB 的壳聚糖最佳负载量

在相同的试验条件下,MWSB、CS 及 CS/MWSB

对废水中 Pb(II) 的吸附性能试验结果如图 1 所示。由图 1 可见,CS/MWSB 对 Pb(II) 的去除率均高于 MWSB 和 CS,表明 CS 的改性可增强 MWSB 对 Pb(II) 的吸附能力;对比不同 CS 负载量的 CS/MWSB 对 Pb(II) 的去除率,30% CS/MWSB 对 Pb(II) 的去除率最高,达到 65.40%,比 CS、MWSB 分别提高了 13.15%、20.89%。由此得出,CS/MWSB 的 CS 负载量为 30% 较佳。

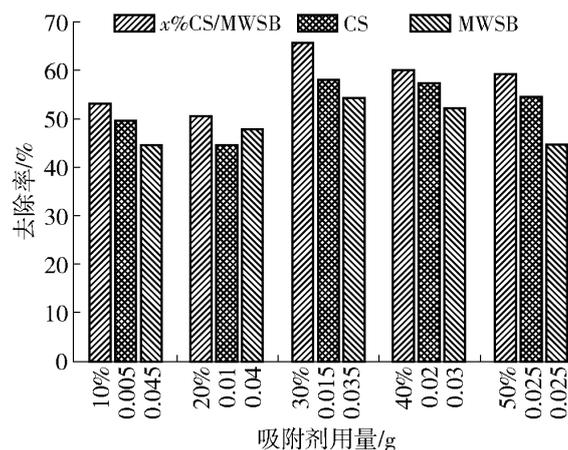


图 1 MWSB、CS 和 CS/MWSB 对 Pb(II) 吸附性能比较

Fig. 1 Comparison of adsorption performance of MWSB, CS and CS/MWSB to Pb(II)

2.2 材料的表征分析

2.2.1 扫描电镜(SEM)

通过扫描电镜观察 WSB、MWSB 和 CS/MWSB 的表面特征和微观形态,如图 2 所示。由图 2(a) 可见,WSB 表面较为光滑,呈褶皱状的无规则形貌,出现了许多圆形孔隙,增大了 WSB 的比表面积,这种孔隙结构有利于吸入重金属离子。由图 2(b) 可见,MWSB 的材料表面附着上的许多球状颗粒,表明 Fe₃O₄ 负载成功,并且 Fe₃O₄ 颗粒没有出现明显的聚集情况。从图 2(c) 看出,CS/MWSB 表面粗糙,壳聚糖包裹在磁性 Fe₃O₄ 颗粒和生物炭的表面。分析表明,经磁改性和壳聚糖修饰的 CS/MWSB 的形态结构发生较大变化,生物炭表面更粗糙、褶皱和孔隙更丰富,使改性材料具有更多的活性位点,提高了 CS/MWSB 的反应活性^[15]。

2.2.2 BET 测试结果分析

WSB、CS/MWSB 的 BET 测试结果见表 3。由表 3 可见,CS/MWSB 的 BET 和孔体积均比 WSB 降低,而平均孔径增大。这可能是由于 Fe₃O₄ 颗粒或壳聚糖的引入使一些小尺寸的孔隙被堵住^[16],大尺

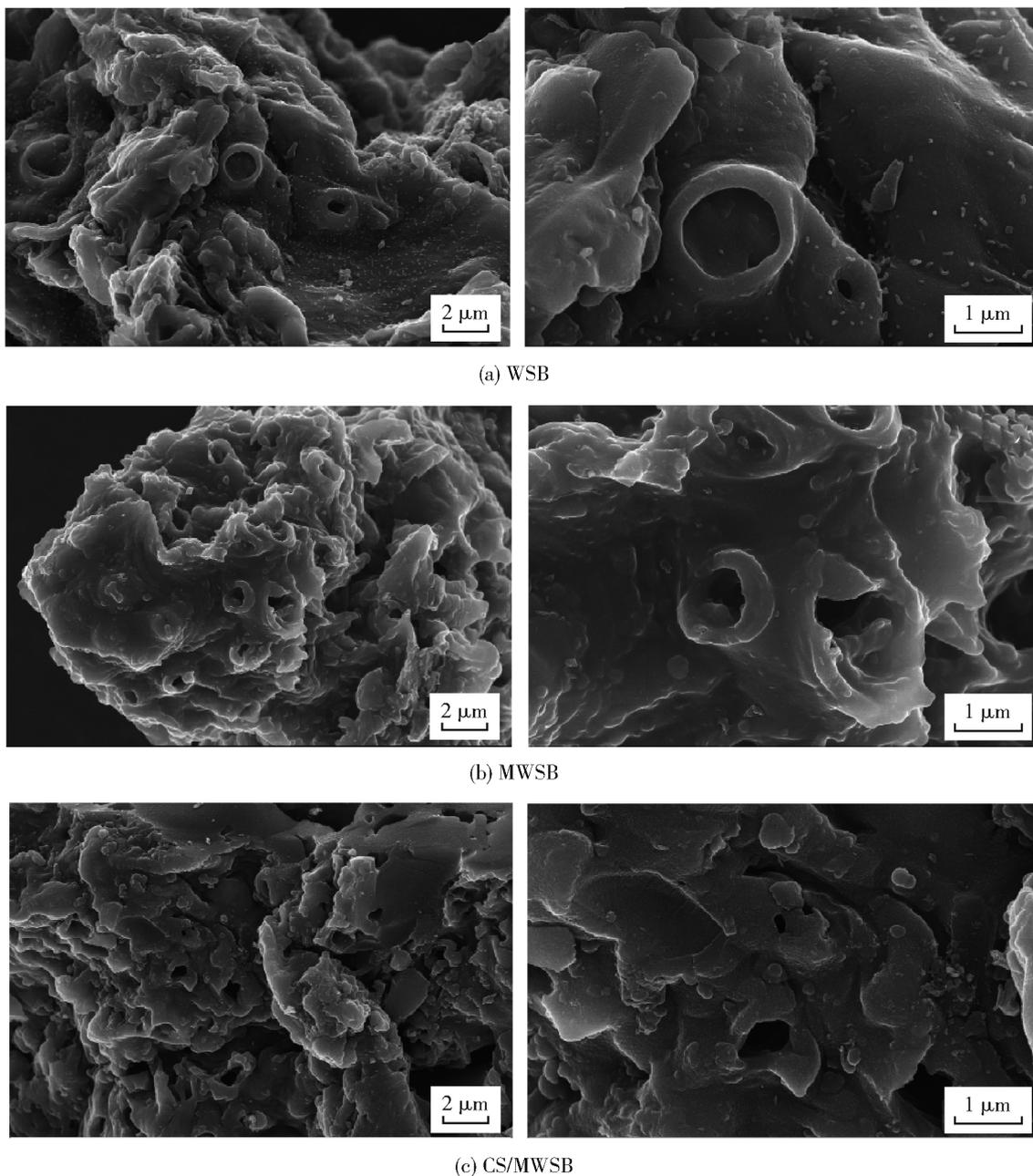


图2 WSB、MWSB 和 CS/MWSB 的 SEM 图
Fig.2 SEM spectrum of WSB, MWSB and CS/MWSB

寸的孔隙相对增加,致使比表面积下降,孔体积变小,平均孔径变大,导致物理吸附能力下降,但壳聚糖的引入增加了活性官能团,提升了化学吸附能力。

表3 WSB 和 CS/MWSB 的 BET 分析
Table 3 BET analysis of WSB and CS/MWSB

样品	平均孔径/nm	BET 比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
WSB	3.013 1	474.608 7	0.210 849
CS/MWSB	8.946 8	78.587 8	0.035 105

2.2.3 X 射线衍射(XRD)分析

WSB、MWSB 和 CS/MWSB 的 X 射线衍射图谱

见图3。从图3可看出:在 $2\theta = 16^\circ \sim 30^\circ$ 处有1个 sp^3 杂化碳的宽衍射峰出现,表明生物炭是非晶态的无定型结构^[5];MWSB 和 CS/MWSB 有相似的特征峰,在 2θ 为 30.1° 、 35.5° 、 43.1° 、 53.4° 、 57.0° 、 62.6° 、 74.3° 处存在较为尖锐的特征峰,符合 Fe_3O_4 晶体的特征衍射峰^[17],分别对应于 Fe_3O_4 晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)、(444)晶面,表明生物炭成功负载 Fe_3O_4 ;负载铁氧化物和壳聚糖后并未改变 WSB 结构, MWSB 和 CS/MWSB 在 2θ 为 33.20° 和 49.50° 处均出现2个衍射峰,分别对应斜六方 Fe_2O_3 的(104)和(024)晶面,表明在炭化的过程中部分 Fe_3O_4 相变为 Fe_2O_3 ^[18]。

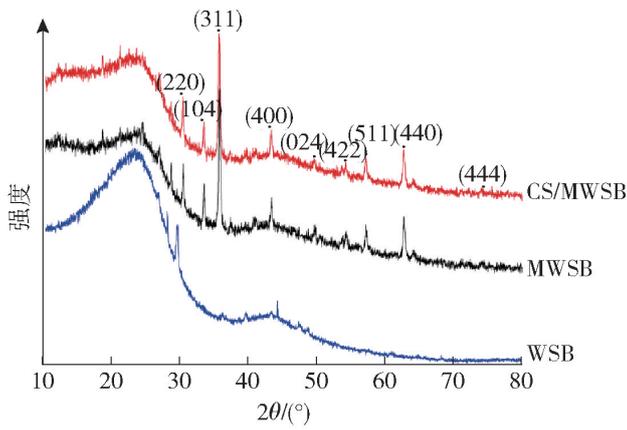


图3 WSB、MWSB 和 CS/MWSB 的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectrum of WSB, MWSB and CS/MWSB

2.2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

WSB 和 CS/MWSB 的 XPS 分析如图 4 所示。从图 4 可看出: WSB 在结合能为 284.3 eV 和 532.09 eV 处出现 C1s 和 O1s 的特征峰, CS/MWSB 在结合能为 284.15 eV、532.17 eV、399.96 eV、711.68.04 eV 出现了 C1s、O1s、N1s、Fe2p 的特征峰,表明 Fe₃O₄被成功负载于核桃壳生物炭^[1]。

2.2.5 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

WSB、MWSB、CS/MWSB 的红外光谱如图 5 所示。WSB 的红外光谱图中,在 3610.0 cm⁻¹、1778.0 cm⁻¹、1669.0 cm⁻¹ 和 913.1 cm⁻¹ 处均出现—OH(羟基)、醛基、酮基和 C—H 的特征峰,1487.8 cm⁻¹ 的伸缩振动峰归属芳环 C=C。而 MWSB 的红外光谱图中,在 3605.7 cm⁻¹ 处的宽峰为—OH 的伸缩振动变得更尖锐些,表明—OH 的含量有所增加;1650.7 cm⁻¹ 处的碳碳双键 C=C 的伸缩振动和 913.1 cm⁻¹ 处 C—H 的特征峰均有所加强。CS/MWSB 的红外光谱图中,在 3476.5 cm⁻¹ 处的宽峰为—NH₂、—OH 的伸缩振动变得尖锐,2856.1 cm⁻¹ 与 2921.6 cm⁻¹ 处出现壳聚糖的结构特征吸收峰^[19],分别与亚甲基基团(—CH)和(—CH₂)的弯曲振动有关;1725.0 cm⁻¹ 处出现羧基或醛、酮中的羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰,1466.1 cm⁻¹ 处芳环 C=C 的伸缩振动峰发生红移并有所增强^[20],1103.6 cm⁻¹ 和 1051.4 cm⁻¹ 处为醚基(C—O—C)的特征吸收峰,而在 WSB 中没有出现 C—O—C,表明聚乙二醇成功交联改性壳聚糖^[10]。综上所述,壳聚糖复合材料的芳香化结构及—OH、—NH、C=O、C—O—C 等官能团均有所增

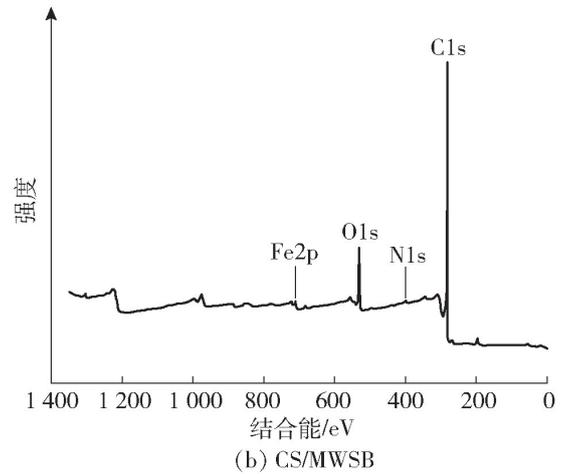
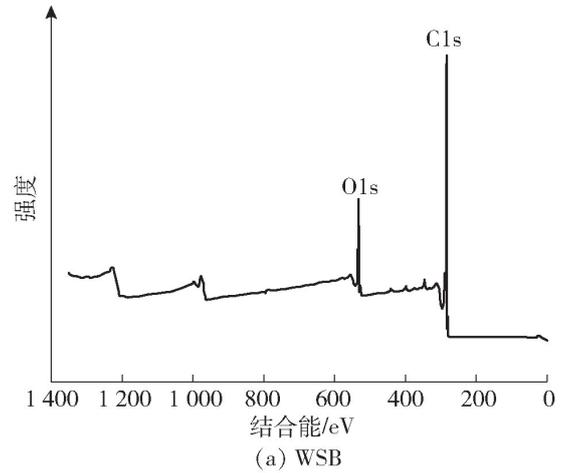


图4 WSB 和 CS/MWSB 的 XPS 全谱图
Fig. 4 XPS full spectrum of WSB, MWSB and CS/MWSB

加,易于发生 CS/MWSB 与 Pb(II) 的配合作用^[19]。

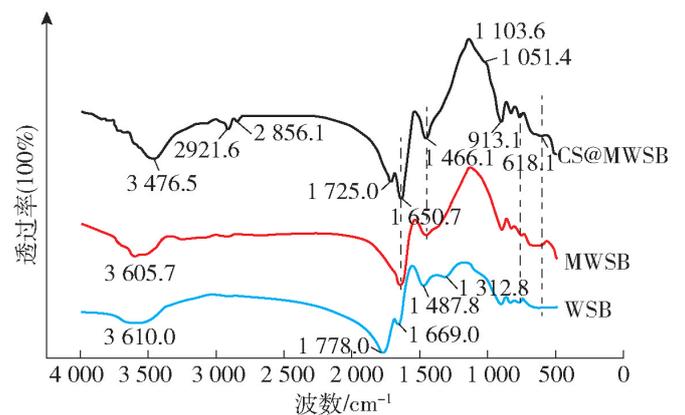
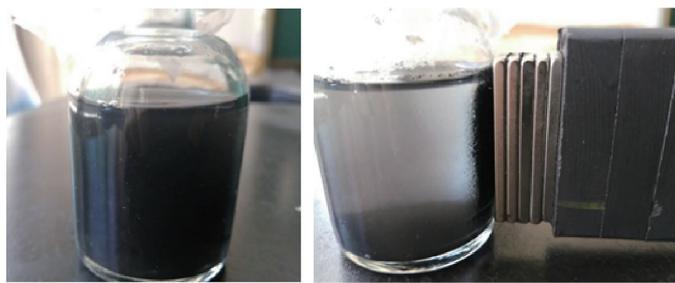


图5 WSB、MWSB 和 CS/MWSB 的 FT-IR 图
Fig. 5 FT-IR spectrum of WSB, MWSB and CS/MWSB

2.2.6 磁滞曲线(VSM)分析

CS/MWSB 磁滞曲线见图 6。由图 6(a) 看出,磁性改性材料的磁滞回线接近“S”型,饱和磁化强度为 1.984 emu/g,利用外加磁场可实现 CS/MWSB 的分离、回收。另外,由图 6(b) 看出,磁滞曲线存在

明显的磁滞现象,显示出少量铁磁性,矫顽力(H_c)为 149.5 G,剩余磁化强度(M_r)为 0.270 0 emu/g。可能在 MWSB 活化过程中部分 Fe_3O_4 在高温条件下相变为 Fe_2O_3 ,这与 XRD 测量的结果一致^[21]。



(a)磁分离前 (b)磁分离后

图 7 CS/MWSB 的磁分离结果

Fig. 7 Magnetic separation results of CS/MWSB

H^+ 与 $Pb(II)$ 因排斥而产生竞争作用,导致吸附容量较小^[22]。当 pH 值升高时,与 $Pb(II)$ 竞争的 H^+ 减少,吸附剂表面的酸性官能团因被去质子化而正电荷逐渐减少, H^+ 与 $Pb(II)$ 排斥作用大幅减弱,吸附容量逐渐增加,pH 值为 5.0 时 CS/MWSB 去除率达到最高。随 pH 值再继续增大, H^+ 浓度逐渐减小, $Pb(II)$ 开始以 $Pb(OH)^+$ 、 $Pb(OH)_2$ 形式存在^[23],使 $Pb(II)$ 浓度降低,CS/MWSB 对 $Pb(II)$ 的吸附量逐渐降低。综合分析,pH 值为 5.0 时 CS/MWSB 吸附 $Pb(II)$ 的效果最佳。

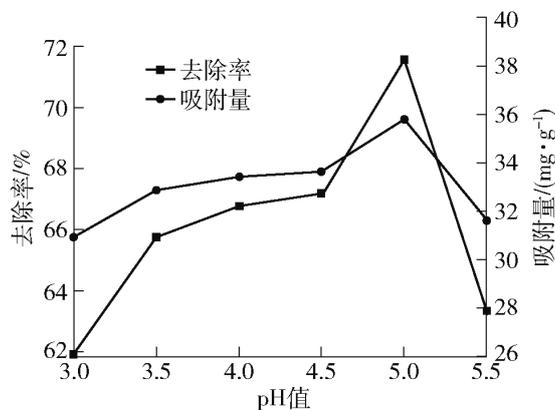
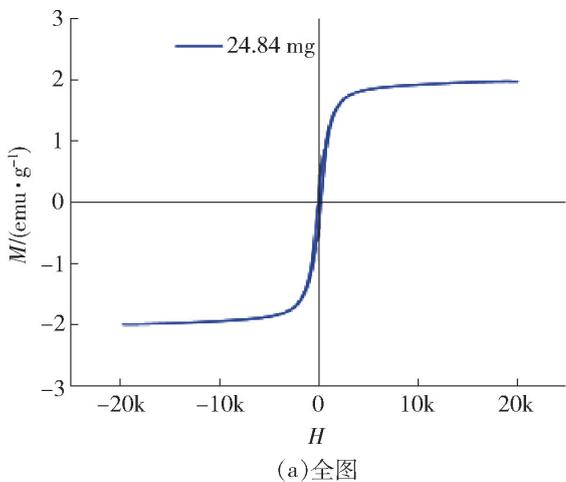


图 8 pH 值对 CS/MWSB 吸附 $Pb(II)$ 的影响

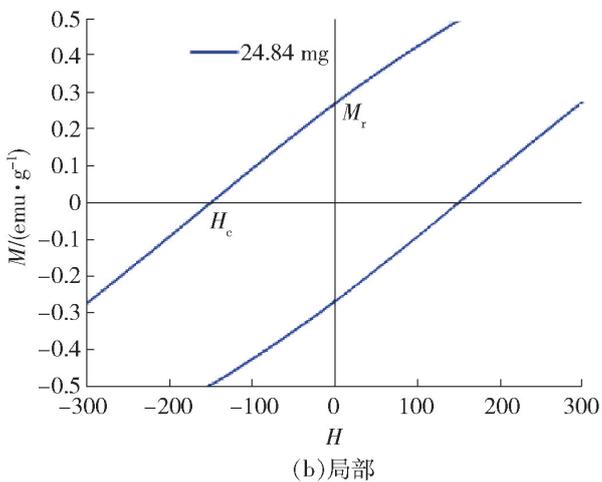
Fig. 8 Effect of pH on CS/MWSB adsorption to $Pb(II)$

2. 3. 2 吸附剂用量对吸附 $Pb(II)$ 的影响

量取 pH = 5.0、100 mg/L $Pb(II)$ 溶液 50 mL,分别加入 0.05 g、0.10 g、0.20 g、0.40 g、0.60 g、0.80 g、1.00 g 30% CS/MWSB,在 25 °C 下振荡吸附 120 min,考察吸附剂用量对吸附 $Pb(II)$ 的影响,试验结果如图 9 所示。吸附剂用量在 1~4 g/L 时, $Pb(II)$ 去除率由 58.2% 增长至 75.9%。当吸附剂用量超过 4 g/L 后, $Pb(II)$ 去除率升高缓慢,这可能是过量的 CS/MWSB 材料导致其自身颗粒发生聚集现象,使 CS/MWSB 的总表面积下降^[24]。故后续吸附试验



(a)全图



(b)局部

图 6 CS/MWSB 的磁滞曲线

Fig. 6 Hysteresis curve of CS/MWSB

2. 2. 7 CS/MWSB 的磁性分离试验

CS/MWSB 的磁性分离情况如图 7(a) 和图 7(b) 所示,结果表明该材料可被磁铁吸附而从水中分离出来,可用于重金属废水处理中 CS/MWSB 的回收。另外,从图 7(a) 可以看出,CS/MWSB 在吸附 $Pb(II)$ 过程没有发生聚集现象,表明该材料相比磁性生物炭颗粒而言不容易发生聚集。

2. 3 CS/MWSB 吸附 $Pb(II)$ 影响因素的研究

2. 3. 1 溶液初始 pH 对吸附 $Pb(II)$ 的影响

称取 50 mg 30% CS/MWSB,分别加到 pH 值为 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5 的 100 mg/L $Pb(II)$ 溶液中,在 25 °C 下振荡吸附 120 min,考察 pH 值对 CS/MWSB 吸附 $Pb(II)$ 的影响,试验结果见图 8。当 pH 值为 1.0~2.0 时,由于 CS/MWSB 表面的一些酸性官能团因质子化而带正电荷,使溶液中的

CS/MWSB的投加量以4 g/L为佳。

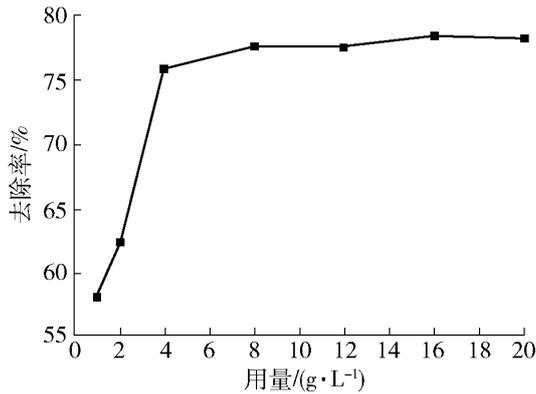


图9 CS/MWSB用量对吸附Pb(II)的影响

Fig. 9 Effect of CS/MWSB dosage on adsorption to Pb(II)

2.3.3 温度对吸附Pb(II)效果的影响

量取pH = 5.0、100 mg/L Pb(II)溶液50 mL,加入0.20 g 30% CS/MWSB,分别在20℃、30℃、40℃、50℃、60℃下振荡吸附120 min,考察温度对Pb(II)效果的影响,试验结果如图10所示。由图可知:在20~40℃时,CS/MWSB对Pb(II)的去除率随温度的升高而升高,当温度大于40℃时,随着温度升高,去除率减小。温度升高,重金属离子的布朗运动加剧,有利于重金属离子向吸附剂表面和内部扩散^[25]。但温度过高会导致解吸速度加快,使吸附能力降低。故CS/MWSB吸附Pb(II)的适宜温度为40℃。

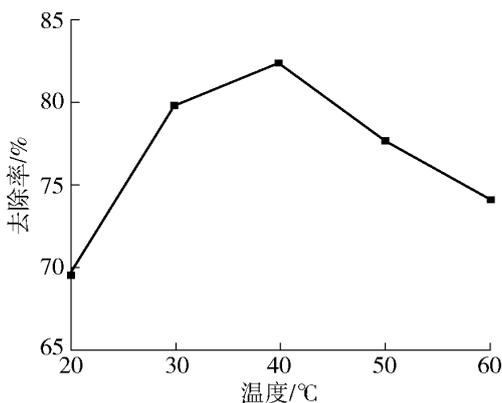


图10 温度对CS/MWSB吸附Pb(II)的影响

Fig. 10 Effect of temperature on CS/MWSB adsorption to Pb(II)

2.3.4 时间对吸附Pb(II)的影响

称取0.20 g 30% CS/MWSB于50 mL的pH 5.0、100 mg/L Pb(II)溶液中,在40℃下分别振荡5 min、10 min、20 min、40 min、60 min、80 min、100 min、120 min、180 min、240 min、300 min、360 min、

800 min、1 440 min,考察时间对CS/MWSB吸附Pb(II)的影响,试验结果如图11所示。由图可知:在初始的120 min内,CS/MWSB对Pb(II)的吸附速率较快,去除率达到78.5%以上,这是由于吸附初期阶段,CMMB表面孔隙通道较多,表面官能团数量充足,能提供较多的配位位点,Pb(II)极易被吸附在吸附剂表面或进入孔隙通道;随着吸附时间的延长,Pb(II)占据了吸附剂更多的吸附位点,同时,颗粒内扩散也使得孔隙通道被填满,所以Pb(II)去除率基本保持稳定^[26]。综合考虑吸附时效,以180 min为CS/MWSB吸附Pb(II)的最佳时间。

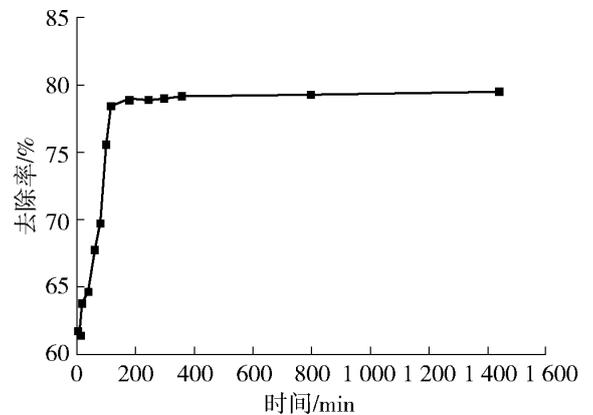


图11 时间对CS/MWSB吸附的影响

Fig. 11 Effect of time on CS/MWSB adsorption to Pb(II)

2.3.5 溶液的Pb(II)初始浓度对吸附Pb(II)的影响

分别量取pH = 5.0、浓度为50 mg/L、75 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L的Pb(II)溶液50 mL,各加入0.20 g 30% CS/MWSB,在40℃下振荡吸附180 min,考察Pb(II)溶液初始浓度对吸附Pb(II)的影响,试验结果如图12所示。由图可知:当溶液中Pb(II)浓度由50 mg/L逐渐增加到400 mg/L时,Pb(II)的去除率由34.30%上升至90.86%,吸附量也由4.29 mg/g升到89.86 mg/g;随Pb(II)初始浓度增加,为Pb(II)传质提供的更大推动力,所以吸附剂单位吸附量逐渐增加;随着反应进行,吸附剂上的吸附位点逐渐饱和,吸附速率减慢,Pb(II)去除率呈现缓慢增加趋势。可见,CS/MWSB对于高浓度的Pb(II)溶液具有较强的去除效果,适宜于处理高浓度Pb(II)废水。

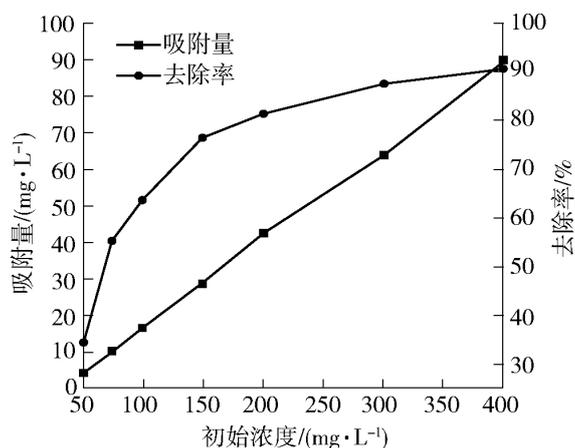
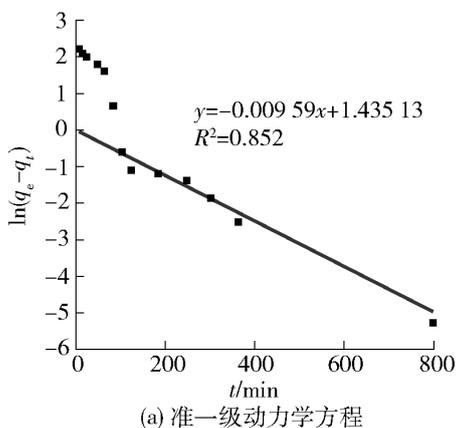
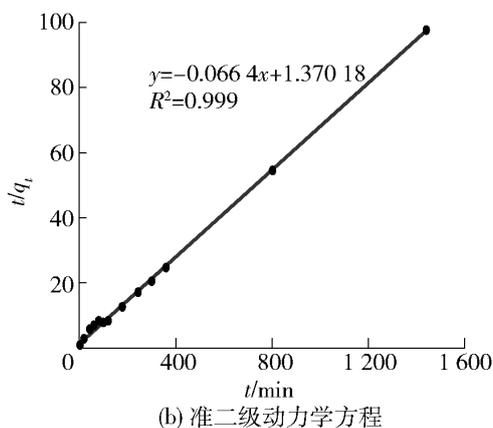


图 12 Pb(II) 初始浓度对 CS/MWSB 吸附 Pb(II) 的影响

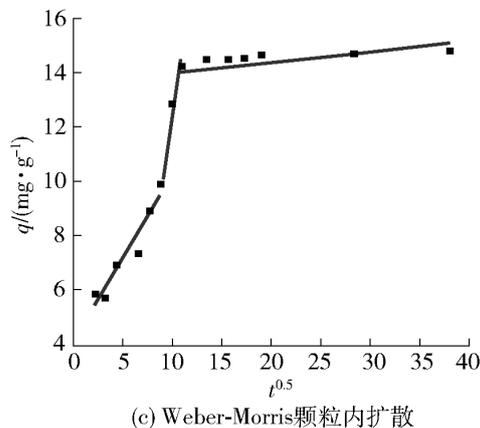
Fig. 12 Effect of Pb(II) initial concentration on the CS/MWSB adsorption to Pb(II)



(a) 准一级动力学方程



(b) 准二级动力学方程



(c) Weber-Morris 颗粒内扩散

图 13 CS/MWSB 吸附 Pb(II) 的动力学曲线

Fig. 13 Kinetics curves on the CS/MWSB adsorption to Pb(II)

表 4 CS/MWSB 吸附 Pb(II) 的不同动力学模型的参数

Table 4 Kinetic fitting parameters for the CS/MWSB adsorption to Pb(II)

动力学模型	准一级动力学方程			准二级动力学方程					
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2			
参数值	27.24	0.022	0.852	15.06	0.0032	0.999			
动力学模型	Weber-Morris 颗粒内扩散方程								
	$k_{id,1}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	$C_{id,1}$	R^2	$k_{id,2}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	$C_{id,2}$	R^2	$k_{id,3}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	$C_{id,2}$	R^2
参数值	0.5997	4.107	0.909	2.188	-9.499	0.934	0.0386	13.591	0.243

的吸附以化学吸附为主导作用,如离子交换作用和螯合反应等。从图 13(c) 颗粒内扩散模型线形图可见,CS/MWSB 对 Pb(II) 的吸附作用分 3 个阶段:第 1 阶段 Pb(II) 在溶液中较快速聚集到 CS/MWSB 表面;第 2 阶段 $k_{id,2}$ 远大于 $k_{id,1}$ 、 $k_{id,3}$ (下标 1、2、3 分别表示颗粒内扩散模型中 3 个不同阶段的速率常数),表明该阶段主要是 CS/MWSB 对 Pb(II) 进行

2.4 吸附动力学研究

为研究 CS/MWSB 对 Pb^{2+} 吸附动力学,采用式(3)、式(4)和式(5)分别以准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒扩散模型对 CS/MWSB 吸附 Pb(II) 的过程进行拟合。图 13(a)、(b)、(c) 分别为 CS/MWSB 对 Pb(II) 吸附过程的 3 种模型的拟合曲线,各参数见表 4。

由图 13(a) 可知,准一级动力学模型仅能描述吸附的初始阶段,而对于整个过程的拟合程度较差, $R^2 = 0.852$ 。图 13(b) 反映出 CS/MWSB 对 Pb(II) 的吸附过程与准二级动力学模型拟合程度较高, $R^2 = 0.999$ 。准二级动力学方程拟合得到的理论平衡吸附量为 15.060 mg/g,与实验平衡吸附量 (14.450 mg/g) 很接近,表明 CS/MWSB 对 Pb(II)

快速吸附,Pb(II) 向吸附剂内部转移,并且与 CS/MWSB 内部的活性位点结合;第 3 阶段 CS/MWSB 上活性位点被逐渐占据完全后,传质阻力增加,吸附速率减慢,吸附逐渐趋于达到平衡。吸附动力学拟合表明,CS/MWSB 对 Pb(II) 吸附是包括 Pb(II) 离子的内扩散、表面吸附和化学吸附等复杂过程^[27]。

3 结论

1) WSB在热解后形成了丰富的孔隙结构,为负载 Fe_3O_4 和壳聚糖提供了大量的位点。MWSB和CS/MWSB表面负载 Fe_3O_4 球状颗粒,利用永久磁体可以将CS/MWSB从水溶液体系中分离出来。

2) 负载 Fe_3O_4 、CS会导致WSB比表面积的小,降低MWSB对Pb(II)的物理吸附性能。但CS/MWSB的 $-\text{NH}_2$ 、含氧基团及芳香基团均有所增加,增强了对Pb(II)的化学吸附作用。

3) CS/MWSB对于高浓度Pb(II)废水有较好的处理效果。吸附试验表明,对于 $\text{pH} = 5.0$ 、初始浓度为 400 mg/L Pb(II)溶液,当吸附剂用量为 4 g/L 时,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附 180 min ,CS/MWSB对Pb(II)吸附量为 89.86 mg/g ,吸附率可达 90.86% 。

4) 吸附动力学拟合表明,准二级动力学模型可以更好描述CS/MWSB对Pb(II)的吸附过程,CS/MWSB对Pb(II)吸附主要是化学吸附作用。

[参考文献]

[1] 郑宇佳. 改性核桃壳炭对水中 Pb^{2+} 的去除及其对土壤中铅的钝化实验研究[D]. 南昌:华东交通大学, 2021.
ZHENG Yujia. Adsorption of Pb^{2+} by modified walnut shell biochar and its passivation on lead-contaminated soil [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2021.

[2] 吴文炳, 张秀喜, 陈建华. 等. 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, et al. Coadsorption of Pb(II) and dye on macroporous activated carbon prepared from walnut shell by microwave radiation [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2016, 44(12): 461-464.

[3] 何元渊, 祁彩菊, 仲万军, 等. 核桃壳负载纳米零价铁吸附废水中 Pb^{2+} [J]. 精细化工, 2014, 31(4): 480-485.
HE Yuanyuan, QI Caiju, ZHONG Wanjuan, et al. A Study on the adsorption of Pb^{2+} in wastewater by walnut shell supported - Fe0 [J]. Fine Chemicals, 2014, 31(4): 480-485.

[4] 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.

[5] 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.
YAN Xiang, WANG Duli, ZHANG Shaofei, et al. Adsorption performance of modified walnut shell adsorbent to Pb^{2+} [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 125-131.

[6] 叶庆龄, 陈潇琪, 妥小军, 等. 核桃壳接枝聚合物的制备及其吸附性能[J]. 精细化工, 2018, 35(7): 1221-1226.
YE Qingling, CHEN Xiaopi, TUO Xiaojun, et al. Preparation and adsorption property of walnut shell grafted polymer [J]. Fine Chemicals, 2018, 35(7): 1221-1226.

[7] 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, etc. Preparation and optimization of magnetic activated carbon from walnut shell [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(3): 138-142.

[8] 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, etc. Study on sorption characteristics of methylene blue by magnetic biochar derived from walnut shell [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(8): 1956-1961, 1965.

[9] CHEN Y Y, WANG B Y, XIN J, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 164(9): 440-447.

[10] 刘雪梅, 马闯, 吴凡, 等. 壳聚糖/磁性甘蔗渣生物炭复合材料对Cr(VI)的吸附特性[J]. 湿法冶金, 2019, 38(3): 208-214.
LIU Xuemei, MA Chuang, WU Fan, et al. Adsorption of Cr(VI) on chitosan/magnetic bagasse biochar composite material [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(3): 208-214.

[11] SHANG J G, ZONG M Z, YU Y, et al. Removal of chromium(VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 197(7): 331-337.

[12] 吴明山, 马建锋, 杨淑敏, 等. 磁性生物炭复合材料研究进展[J]. 功能材料, 2016, 47(7): 7028-7033.
WU Mingshan, MA Jianfeng, YANG Shumin, et al. Progress of the magnetic biochar composite materials [J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(7): 7028-7033.

[13] 祁宝川, 徐志亮, 易校石, 等. 生物炭负载纳米零价铁的制备及其在环境修复中的研究进展[J]. 化学通报, 2023, 86(7): 815-823.
QI Baochuan, XU Zhiliang, YI Xiaoshi, et al. Research progress in preparation and application to environmental remediation of biochar-supported nanoscale zerovalent iron [J]. Chemistry, 2023, 86(7): 815-823.

[14] 联合国粮食及农业组织. 粮农组织统计数据库 (FAOSTAT) [EB/OL]. [2023-09-07]. <https://www.fao.org/faostat/zh/#data/QCL/visualize>.
Food and Agriculture Organization of the United Nations. Crops and livestock products (FAOSTAT) [EB/OL]. [2023-09-07]. <https://www.fao.org/faostat/zh/#data/QCL/visualize>.

[15] 苏文鹏, 杨益琴, 蒋玲玉, 等. 杉木树皮吸附重金属离子性能和动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 9-15.
SU Wenpeng, YANG Yiqin, JIANG Lingyu, et al. Adsorption performance of heavy metal ions by fir bark and its kinetic [J].

- Chemistry and Industry of Forest Product, 2014, 34(4): 9 – 15.
- [16] 任哲仪. 磁性壳聚糖改性生物炭的制备及其去除水中铜和亚甲基蓝[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2021.
- REN Zheyi. Preparation of magnetic chitosan modified biochar and removal of copper and methylene blue from aqueous solution [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2021.
- [17] S RAJPUT, C U PITTMAN JR, D MOHAN. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 468: 334 – 346.
- [18] 陈双莉, 焦宝娟. 锂离子电池负极材料 Fe_2O_3 /石墨复合材料的水热合成和电化学性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 134 – 136.
- CHEN Shuangli, JIAO Baojuan. Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of Fe_2O_3 /graphite composite as an cathode material for lithium ionic battery [J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1): 134 – 136.
- [19] 彭庆庆. 壳聚糖改性材料制备及其对水溶液中重金属离子的吸附性能及机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- PENG Qingqing. Study on chitosan modified materials preparation and their adsorption performance and mechanism of heavy metal ions in aqueous solution [D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [20] 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.
- [21] LI M, LIU Q, GUO L, et al. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata* [J]. Bioresour Technol, 2013, 141: 83 – 88.
- [22] 袁帅, 赵雪松, 王丽, 等. 磁性松塔/松针基活性炭的制备及
- 对 Pb^{2+} 吸附性能研究[J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1675 – 1680.
- YUAN Shuai, ZHAO Xuesong, WANG Li, et al. Study on preparation of activated carbon based on magnetic pine cone/pine needle and adsorption properties of Pb^{2+} [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1675 – 1680.
- [23] 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.
- [24] 程丽. 生物炭负载硫化铁化合物的绿色合成及其去除水中铅的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.
- CHENG Li. Study on green synthesis of biochar supported iron sulfide composites for removal of Pb^{2+} from aqueous solution [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2020.
- [25] 舒艳, 李科林, 宋金凤, 等. 狭叶香蒲活性炭对 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} 的吸附及机理分析[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 181 – 188.
- SHU Yan, LI Kelin, SONG Jinfeng, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by narrow-leaf cattail activated carbon and mechanism analysis [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(1): 181 – 188.
- [26] 谭师林, 白雪岩, 王霞, 等. 改性木质纤维素/蒙脱土对 $\text{Pb}(\text{II})$ 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 $\text{Pb}(\text{II})$ on modified lignocellulose/montmorillonite [J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University (Natural Science Edition), 2019, 40(4): 70 – 77.
- [27] 秦婷婷, 王兆炜, 朱俊民等. 花椰菜基生物炭对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2977 – 2988.
- QIN Tingting, WANG Zhaowei, ZHU Junmin, et al. Adsorption characteristics of $\text{Pb}(\text{II})$ by biochars derived from cauliflower (*Brassica oleracea* L.) from aqueous solution [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(8): 2977 – 2988.

Preparation of chitosan supported magnetic walnut shell biochar and its adsorption properties on high concentration of $\text{Pb}(\text{II})$

YAN Xiang, YANG Jiandong, HAN Li, WANG Duli, YUAN Guixia, FAN Xiumei, ZHOU Yali,
GUO Zongjie, HOU Feng

(College of Agricultural and Forestry Technical, Longnan Teachers College, Chengxian 742500, China)

Abstract: The magnetic walnut shell biochar was prepared by using walnut shell powder as biomass raw material and H_2O_2 and FeCl_3 as modifiers in turn under oxygen-limited conditions, and then the chitosan/magnetic walnut shell biochar composite (CS/MWSB) was prepared by using chitosan as modifier and polyethylene glycol as cross linking agent, and SEM, FT-IR, N_2 desorption, XRD, XPS, and VSM techniques were used to characterize the morphological and physicochemical properties, and the adsorption performance of CS/MWSB on $\text{Pb}(\text{II})$ in simulated wastewater was investigated by static tests. The results showed that: the surface of CS/MWSB had a large number of microporous structures, and the active groups and the aromatic group of CS/MWSB increased when the surface was loaded with spherical Fe_3O_4 particles and chitosan; the CS/MWSB with 30% chitosan loading had the

strongest adsorption capacity for Pb(II); for the Pb(II) solution with the initial concentration of 400 mg/L, when the adsorbent was dosed at 4 g/L, the adsorption capacity of CS/MWSB was increased by the adsorption of Pb(II). The adsorption rate of CS/MWSB for Pb(II) was 90.86% and the adsorption capacity was 89.86 mg/g at pH 5.0 and temperature 40 °C for 3 h. The adsorption of Pb(II) by CS/MWSB was in accordance with the quasi-secondary kinetic equation and the adsorption process was mainly chemisorption.

Key words: walnut shell; magnetic biochar; chitosan; adsorption; Pb(II); wastewater treatment; heavy metal; kinetic analysis

终端消费趋弱原料库存增加 钴价仍将保持底部震荡

2023年8月以来,钴终端消费增速趋缓,中游电池材料、上游钴冶炼品及资源供应增长相对较快,原料库存仍在累积,钴价震荡探底。

一、钴价震荡探底

8月中旬以来,钴价震荡探底。9月15日,电解钴价格($\geq 99.8\%$,上海有色现货均价)收于25.3万元/t,较8月中回落5.4%;七水硫酸钴价格(钴 $\geq 20.5\%$)收于3.66万元/t,较8月中回落5.2%。钴价总体仍处于历史底部区域。截至9月底,基本维持弱势水平。

二、钴终端消费不旺,中游库存有所增加

国内三元动力电池市场份额仍在低位徘徊。2020年3月以来,受低成本磷酸铁锂电池的持续挤占,三元电池市场份额从最高80%持续下降至30%附近,并保持在略高于30%的低位徘徊。7月三元电池装机占比为32.9%,稍有企稳之势,但8月装机占比再度回落至30.9%。8月,三元电池产量和装车量为23.1GWh和10.8GWh,同比分别增长19.2%和2.7%,环比分别增长10.3%和2.3%。同时,三元电池在动力电池出口中占主力地位。8月三元电池出口6.8GWh,同比增长93.5%,环比下降3.6%,占动力电池总出口量的64.7%。1-8月,三元电池累计产量和装机量分别为144.5GWh和69.36GWh,同比分别增长15.4%和5.2%,累计出口量为53.4GWh,同比增长129%。

总体来看,终端需求不旺,8月三元电池产量的环比增速高于装机及出口增速,三元电池库存有所增加。

三元材料产量继续缓慢增长。根据SMM统计,8月,我国三元前驱体和三元材料产量分别为8.19万t和5.62万t,同比分别增长2.4%和下降4.1%,环比分别增长4.1%和下降1.4%;1-8月,我国三元前驱体和三元材料累计产量分别为52.8万t和40万t,同比分别增长4%和0.6%。前驱体产量增速全面高于三元材料增速,显示出三元前驱体库存有所累积。

钴酸锂电池(主要用于智能手机、高端笔记本)的消费总体仍保持相对低迷。根据SMM统计,8月,我国钴酸锂正极材料产量为0.68万t,同比增长19.5%,环比增长1.4%。1-8月,钴酸锂累计产量4.7万t,累计同比下降5.4%。

三、钴冶炼品及资源供应宽松

钴冶炼企业产品供应量延续增长,库存均有所提升。根据SMM统计,2023年8月,硫酸钴产量(作为三元前驱体的生产原料)0.74万t,同比增长15.2%,环比下降11.8%。1-8月,硫酸钴累计产量5.7万t,同比增长18.1%。硫酸钴产量的同比增幅高于三元前驱体,显示出仍然在加库存,但环比下降快于三元前驱体,显示出加库存步伐有所放缓。

8月,四氧化三钴(作为钴酸锂的生产原料)产量为0.69万t,同比增长39.8%,环比下跌4.6%。1-8月,四氧化三钴累计产量4.8万t,同比下降1.5%。四氧化三钴产量增速也高于钴酸锂,库存也略有提升,但加库存有所放缓。

展望后市,新能源汽车终端消费放缓,同时三元电池的占比仍有较大不确定性。钴资源端供给宽裕,过剩形势短期难逆转。总体而言,预计钴价仍将继续在底部震荡。