

利用改性核桃壳吸附废水中Pb²⁺的试验

范金城, 刘旭辉, 钟其璇, 廖康全, 覃勇荣*

河池学院化学与生物工程学院, 广西 宜州

收稿日期: 2021年9月11日; 录用日期: 2021年10月13日; 发布日期: 2021年10月20日

摘要

为了综合利用地方特色农林资源, 充分发挥其生态效益和经济效益, 以核桃壳为基本原料, 利用高锰酸钾对其进行改性处理, 用傅立叶变换红外光谱和扫描电镜对改性前后的核桃壳吸附材料的化学性质和形貌进行表征, 考察了核桃壳吸附材料对单元体系和多元体系人工模拟废水中不同重金属离子的吸附能力, 通过单因子试验和正交试验, 筛选和优化改性核桃壳吸附废水中Pb²⁺的最佳工艺条件, 并用矿区及周边区域采集的含多种重金属的废水对其吸附效果进行了验证。结果表明: 1) 核桃壳对模拟液中的Pb²⁺有一定的吸附作用, 经高锰酸钾改性后的核桃壳吸附材料, 其对Pb²⁺的吸附率明显高于未改性的核桃壳; 2) 在25℃常温条件及溶液体积为50 mL的体系中, 利用L₉(3⁴)正交试验优化的改性核桃壳吸附Pb²⁺的最佳工艺条件为: 粒径100目、料液比为10:1 g/L、pH 3、Pb²⁺初始浓度为20 μg/mL, 吸附率达到99.75%; 3) 高锰酸钾改性的核桃壳粉末对溶液中含有多种重金属离子的多元体系均有较好的吸附效果, 但对不同重金属离子的吸附效率有一定的差异, 其对铅、锌、铜三种重金属离子吸附率的高低排序为: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺; 4) 改性核桃壳对含有多种重金属的低浓度矿区废水具有较好的吸附作用, 但其吸附机理及诸多相关问题还有待深入研究。由此可见, 改性核桃壳可以在一定程度上替代其他吸附材料用于重金属污染水体的处理, 该材料低廉易得, 绿色无污染, 对其深入研究和推广应用, 可促进农业废弃物的合理利用, 变废为宝。

关键词

核桃壳, KMnO₄改性, Pb²⁺, 重金属吸附, 废水处理

Experiment on Adsorption of Pb²⁺ in Wastewater by Modified Walnut Shell

Jincheng Fan, Xuhui Liu, Qixuan Zhong, Kangquan Liao, Yongrong Qin*

School of Chemistry and Bio-Engineering, Hechi University, Yizhou Guangxi

*通讯作者。

文章引用: 范金城, 刘旭辉, 钟其璇, 廖康全, 覃勇荣. 利用改性核桃壳吸附废水中 Pb²⁺的试验[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(5): 1000-1013. DOI: 10.12677/aep.2021.115120

Received: Sep. 11th, 2021; accepted: Oct. 13th, 2021; published: Oct. 20th, 2021

Abstract

In order to comprehensively utilize the local characteristic agricultural and forest resources and give full play to their ecological and economic benefits, walnut shells are used as the basic raw material, and potassium permanganate is used to modify them. Fourier infrared spectroscopy and scanning electron microscopy are used to characterize the chemical properties and morphology of the walnut shell adsorbent. The adsorption capacity of walnut shell adsorbents for different heavy metal ions in the unit system and multi-system artificially simulated wastewater was investigated. Through single factor test and orthogonal test, the best process conditions for the modified walnut shell to adsorb Pb²⁺ in wastewater were screened and optimized, the adsorption effect of wastewater containing multiple heavy metals collected in the mining area and surrounding areas has been verified. The results show that: 1) Walnut shells have a certain adsorption effect on Pb²⁺ in the simulated liquid. The adsorption rate of Pb²⁺ on walnut shells modified by potassium permanganate is significantly higher than that of unmodified walnut shells. 2) In a system with a normal temperature of 25°C and a solution volume of 50 mL, the optimal process conditions for Pb²⁺ adsorption on modified walnut shells optimized by the L₉(3⁴) orthogonal test are: particle size 100 mesh, material-to-liquid ratio is 10:1 g/L, pH 3, the initial concentration of Pb²⁺ is 20 µg/mL, and the adsorption rate reaches 99.75%; 3) The walnut shell powder modified by potassium permanganate has a good adsorption effect on multiple systems containing multiple heavy metal ions in the solution, but the adsorption efficiency of different heavy metal ions is different. The order of the adsorption rate of various heavy metal ions is: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺; 4) Modification walnut shell has a good adsorption effect on low concentration mining wastewater containing multiple heavy metals, but its adsorption mechanism and many related issues need to be studied in depth. It can be seen that the modified walnut shell can replace other adsorbent materials for the treatment of heavy metal polluted water bodies to a certain extent. The material is cheap and easy to obtain, green and pollution-free. In-depth research and promotion and application can promote the rational use of agricultural waste and turn waste into treasure.

Keywords

Walnut Shell, KMnO₄ Modification, Pb²⁺, Heavy Metal Adsorption, Wastewater Treatment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

含有重金属的工农业废水和生活废水未经达标处理排放，对江河水体和土壤生态环境构成严重威胁。因为重金属的化学性质非常稳定，不易分解，其存在具有隐蔽性和长期性，极低浓度的重金属离子，也会对水体中各种生物的生存、繁殖构成严重的威胁，所以，一旦重金属废水排放到江河湖泊或其他水体之中，其污染的持续时间很长[1] [2]。重金属经过生物的富集和逐级放大之后，很容易通过食物链传递到人体之中[3]，从而对人类生存环境和人体健康造成威胁[4] [5]。

当前，重金属废水的处理方法主要有化学法、物理法和生物法[6] [7]。采矿冶炼和电镀产生的重金属废水多用化学方法处理，该法不仅消耗的处理材料数量多，而且费用昂贵，容易产生二次污染[8]。在物

理法中，应用较多的是离子交换法和膜分离法。用于交换重金属离子的材料主要有阳离子交换树脂、螯合树脂和腐植酸树脂等[7]。由于现有的离子交换树脂强度低，不耐高温且吸附率低，因此，提高交换树脂的吸附量，增强其对离子的选择性，加快离子交换速度便成为人们关注的热点[9]。

生物吸附法就是利用生物材料来吸附水体中重金属的方法。该法适用于大体积、低浓度的重金属废水处理[10][11][12]。与其他重金属废水处理方法相比，该方法具有仪器设备要求低、处理条件简单、效果良好等优点，因此越来越受到人们的青睐[13]。其不足主要是处理周期较长，效率较低，占地面积(空间)较大[14][15][16]。目前，研究较多的生物吸附材料有花生壳、稻壳、核桃壳、秸秆、板栗壳等[17]。据报道，生物材料对重金属离子的吸附有一定的选择性和波动性，对作用条件也有一定的要求，但其吸附重金属离子的作用机理还不太清楚，生物吸附的工艺条件也尚未完全掌握[18]。

核桃壳是一种常见的农林废弃物，其成分主要由木质素、纤维素、半纤维素等组成。一方面，核桃壳具有较高的孔隙率和比表面积，机械强度较高，化学性质稳定，而且不含有毒物质，在酸、碱及水中的溶解度很小，不会引起水质恶化[19]；另一方面，核桃壳具有较好的功能化表面(如羟基、羧基、磷酸基等)，因此，可利用其特殊的组成成分和结构特点来处理重金属废水[20]。目前，利用核桃壳做吸附材料的处理方式大致有三种：1) 将核桃壳粉碎后使用；2) 将核桃壳制成活性炭后使用；3) 将核桃壳改性处理后使用[21][22]。第一种材料处理方式，核桃壳的吸附能力有限，所需时间长，效果不够理想；后两种材料处理方式的吸附效果则比较好。据了解，对核桃壳改性处理的主要方法有：酯化、磺化、醚化、酰酯化、交联和接枝共聚等[23]。目前，利用核桃壳或其生物炭吸附水中 Cr(IV)、Cu(II)等重金属离子及亚甲基蓝等有机染料的研究已有文献报道[21][24][25][26][27][28]，但利用核桃壳吸附废水中 Pb²⁺的相关研究却鲜有报道[29][30][31]，尤其是关于核桃壳及其改性材料处理有色金属矿区废水研究的报道更少。故本研究拟用核桃壳作为生物吸附材料，通过人工模拟重金属废水和矿区废水的对比试验，将核桃壳经过适当改性处理之后进行水体中 Pb²⁺的吸附试验，了解核桃壳改性材料对 Pb²⁺的吸附特性，优化其对 Pb²⁺吸附的最佳工艺条件，为当地生态环境保护及水体重金属污染治理提供技术支持。

2. 材料与方法

2.1. 材料采集及处理

实验使用的核桃原料购自当地农贸市场或超市。将购买回来的核桃砸开，去肉及其他杂质，用纯水反复漂洗核桃壳，使其干净无污物，置于 60℃ 电热恒温鼓风干燥箱中烘干至恒重，待其自然冷却后，用微型植物样品粉碎机将其粉碎，分别过 20 目、40 目、60 目、100 目、200 目标准筛，用塑料自封袋密封，阴凉干燥处保存，备用。

2.2. 实验方法

2.2.1. 改性剂的筛选

分别使用磷酸、氢氧化钙、碳酸钠、氨水、碳酸氢钠以及高锰酸钾对核桃壳原材料进行改性处理，通过对比试验，了解不同改性剂处理的核桃壳改性材料对溶液中 Pb²⁺的吸附效果，从而筛选出合适的核桃壳改性剂。在以上几种改性剂中，高锰酸钾改性的核桃壳吸附 Pb²⁺的效果最好，因此，本研究选择高锰酸钾作为核桃壳的改性剂。

2.2.2. 改性剂浓度的筛选

配置系列不同浓度的高锰酸钾溶液，分别称取预先处理好的核桃壳颗粒 5 g 于锥形瓶中，分别加入不同浓度的高锰酸钾溶液 100 mL，振荡 180 min 后取出，用纯水反复抽滤冲洗直到溶液呈无色，烘干至

恒重。分别称取不同浓度梯度高锰酸钾改性后的核桃壳粉末，加入 20 mg/L 的 Pb²⁺的溶液 50 mL，放入到水浴恒温振荡，取出用微孔滤膜过滤，用火焰原子分光光度计对滤液中的 Pb²⁺含量进行检测，根据核桃壳对溶液中 Pb²⁺的吸附量，筛选出实验使用的改性剂高锰酸钾溶液浓度。

2.2.3. 标准溶液的制备

分别将 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺标准储备液由原始浓度 1000 μg/mL 稀释成 20 μg/mL 作为母液，然后从母液中按需取量，分别稀释为 0、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 μg/mL 的标准液，备用。(标准液的配制均用 0.2% HNO₃ 定容)。

标准液中重金属含量测定用原子吸收分光光度法[32]，其标准曲线及相关系数见表 1。

Table 1. The standard curve of copper, lead and zinc and their correlated coefficient

表 1. 铜、铅、锌标准曲线及其相关系数

元素名称	回归方程	相关系数
Cu	Y = 0.1825X + 0.0060	0.9995
Pb	Y = 0.0699X - 0.0085	0.9998
Zn	Y = 0.6528X + 0.0078	0.9978

2.2.4. 吸附流程

核桃壳→投入重金属 Pb²⁺溶液→恒温水浴摇床振荡→过滤→取滤液上机测试。

2.2.5. 吸附实验

吸附试验通过四个单因子试验和四因子三水平的正交试验进行。四个单因子试验分别为：1) 吸附剂投入量对吸附效果影响的试验；2) 吸附剂粒径大小对吸附效果影响的试验；3) pH 对吸附效果影响的试验；4) 溶液中 Pb²⁺起始浓度对吸附效果影响的试验。以上单因子试验均在 25℃ 及 150 r/min 的水浴恒温振荡器中进行，吸附时间为 90 min。通过单因子试验，以吸附剂对 Pb²⁺的吸附率为依据，分别选出三个不同的水平进行 L₉(3⁴)的正交试验，筛选并优化利用核桃壳吸附 Pb²⁺的最佳工艺条件。

2.3. 重金属含量测定

滤液中重金属离子含量的测定用火焰原子吸收分光光度法[33]。

2.4. 数据处理方法

$$\text{吸附率}(\%) = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad [34] \quad (1)$$

C₀ 和 C 分别为溶液中的铅离子初始质量浓度和最终质量浓度(mg/L)。

$$\text{吸附量} q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad [34] \quad (2)$$

式中：q_e——在平衡浓度为 C₀ 时的吸附容量，单位为 mg/g；

V——吸附质溶液体积，L；

C₀——溶液中吸附质的初始质量浓度，单位为 mg/L；

C_e——吸附平衡时吸附质剩余质量浓度，单位为 mg/L；

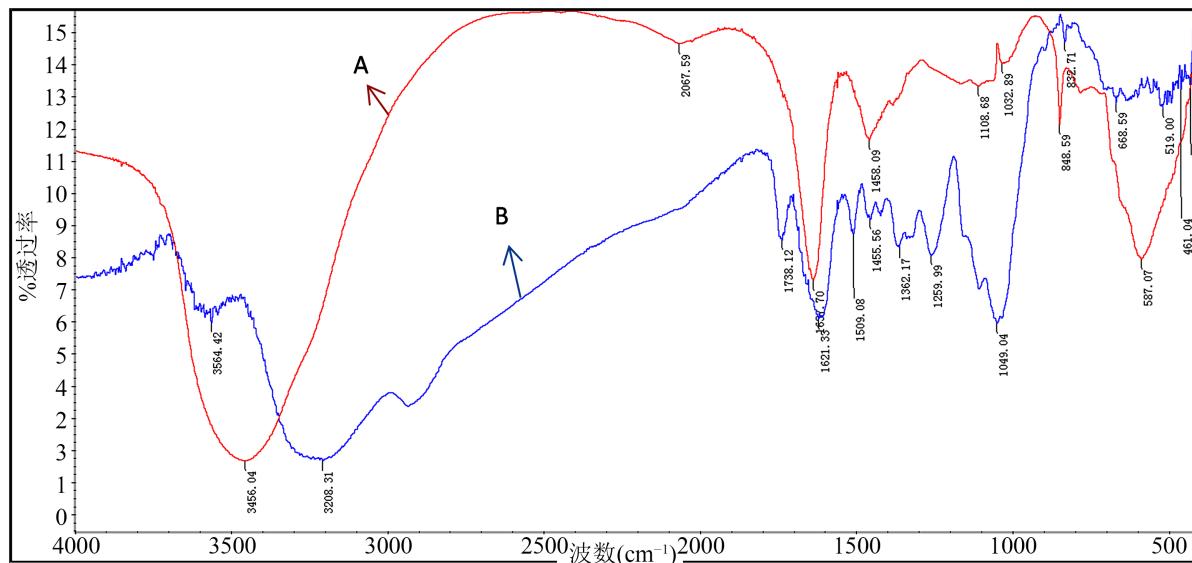
m——吸附剂样品质量，单位为 g。

实验均设 3 次重复，结果取平均值，实验数据的处理及相关分析使用 Excel 2010、SPSS 20.0、Origin 8.0 等数理统计软件进行。

3. 结果与分析

3.1. 吸附材料的红外光谱表征

使用傅立叶红外光谱对改性前后的核桃壳吸附材料进行表征，结果见图 1。



A 改性的 FTIR 图, B 未改性的 FTIR 图。

Figure 1. The Fourier infrared spectrum

图 1. 傅立叶红外光谱图

在红外光谱图中， 1738 cm^{-1} 附近的峰来自自由羧基中的 C=O 键的伸缩振动， 1621 cm^{-1} 和 1509 cm^{-1} 附近的峰，分别来自于离子化羧基中 C=O 键的不对称和对称伸缩振动， 1259 cm^{-1} 附近的脂肪酸族振动峰，可能来自于羧酸和酚类化合物中 C=O 键的变形振动和~OH 键的伸缩振动， 1049 cm^{-1} 附近的峰来自于 C~OH 键的伸缩振动。从图 1 中可以看出，改性前后的核桃壳在结构上有很大的差异，改性过后的核桃壳在 2067 cm^{-1} 出现了新的吸收峰，这是叁键和积累双键的伸缩振动， 3456 cm^{-1} 附近的峰表明吸附剂表面存在大量的羟基。

3.2. 吸附材料的扫描电镜观察

核桃壳吸附材料的扫描电镜观察结果见图 2 和图 3。由此可见，高锰酸钾改性前后的核桃壳表面结构有很大的差异，改性前的核桃壳表面比较平整，空隙较少，而改性后的核桃壳空隙明显增多，表面变得更加粗糙，因此，吸附的面积更大。

3.3. 单因素实验

3.3.1. pH 对吸附效果的影响

不同 pH 对核桃壳吸附 Pb^{2+} 的效果具有较大的影响。在 pH 2~6 的范围内，改性核桃壳对 Pb^{2+} 的吸附效果明显优于未改性的核桃壳，其受 pH 的影响较小，吸附率均在 90% 以上；当 pH = 4 时，其吸附效果最好，吸附率达到 96.25%，吸附量达到 3.20 mg/g。在 pH = 2 的条件下，未改性核桃壳对 Pb^{2+} 的吸附效果极差(见图 4)，可能是因为在酸性较强的条件下，溶液中的 H^+ 与 Pb^{2+} 发生竞争吸附[30]，从而使其吸附 Pb^{2+} 的效果明显降低。

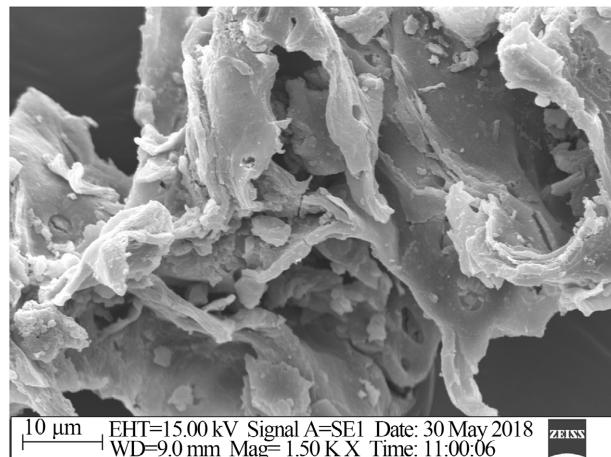
**Figure 2.** SEM image of modified walnut shell

图 2. 改性后的核桃壳扫描电镜图

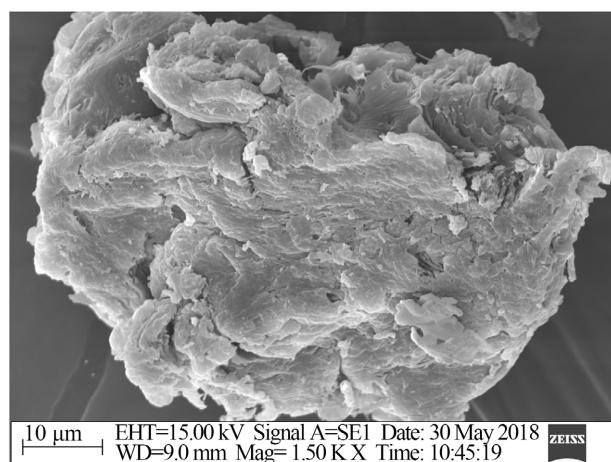
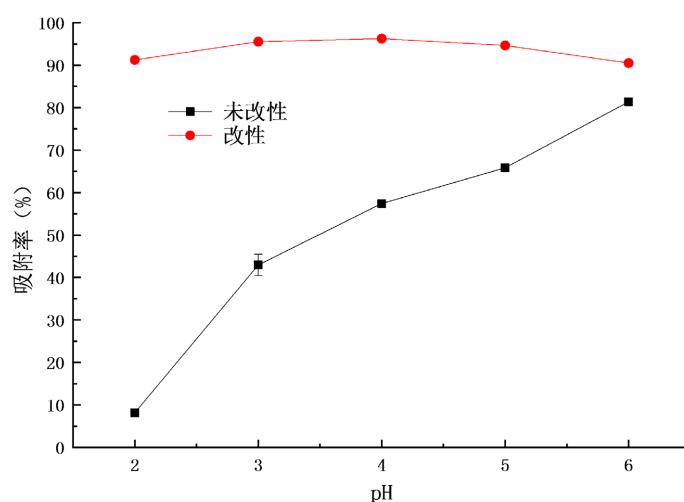
**Figure 3.** SEM image of walnut shell before modification

图 3. 改性前的核桃壳扫描电镜图

**Figure 4.** Effect of pH on the adsorption of Pb^{2+} in wastewater by walnut shells图 4. pH 对核桃壳吸附废水中 Pb^{2+} 的影响

3.3.2. 粒径大小对吸附效果的影响

粒径大小对核桃壳吸附 Pb^{2+} 有一定的影响，粒径越小，吸附效果越明显。这可能是因为粒径减小，核桃壳的比表面积增大，所以其吸附能力得到提升[35] [36]。同等粒径条件下，改性的核桃壳吸附材料对 Pb^{2+} 的吸附率，至少比未改性时提高 10% 左右；当粒径较大时，改性与不改性核桃壳对 Pb^{2+} 吸附的效果差别更明显(见图 5)。究其原因，可能是因为改性后的核桃壳比表面积增大，同时使某些具有吸附能力的官能团数量增加。所以，改性后的核桃壳对 Pb^{2+} 的吸附效果更好。实验结果表明，改性过核桃壳的吸附量可达 3.33 mg/g，而未改性核桃壳的吸附量为 3.00 mg/g。

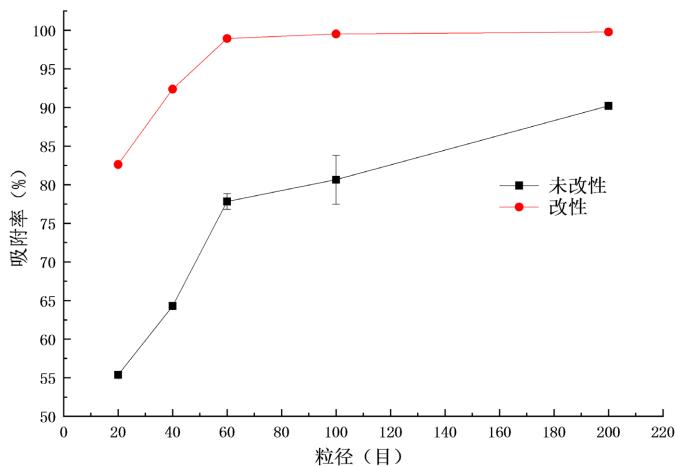


Figure 5. Effect of particle size on the adsorption of Pb^{2+} by walnut shell
图 5. 粒径大小对核桃壳吸附 Pb^{2+} 的影响

3.3.3. 起始浓度对吸附效果的影响

Pb^{2+} 起始浓度对核桃壳的吸附率有较大影响。在 Pb^{2+} 浓度为 10~60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内，随着溶液中 Pb^{2+} 浓度的增加，未改性核桃壳对 Pb^{2+} 的吸附率明显下降，而改性核桃壳对 Pb^{2+} 的吸附率虽有一定程度的下降，但仍保持在 88.54% 以上的水平，结果见图 6。这种差异的原因，是否与阳离子在核桃壳吸附材料表面的竞争引起，有待进一步研究[37]。

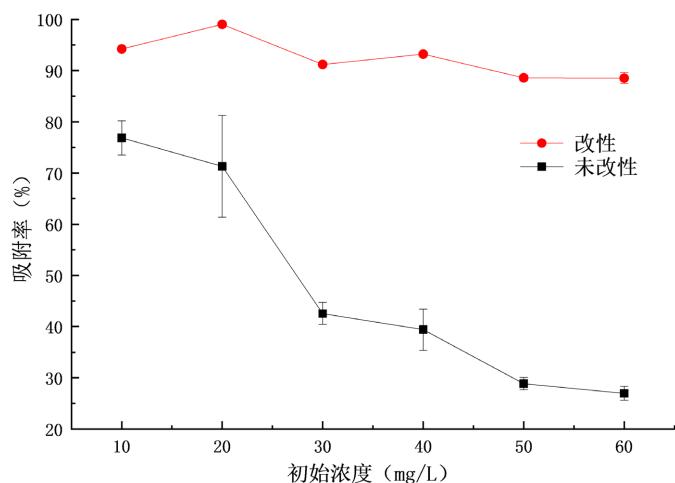


Figure 6. Effect of initial concentration on the adsorption of Pb^{2+} by walnut shell
图 6. 初始浓度对核桃壳吸附 Pb^{2+} 的影响

3.3.4. 核桃壳投入量对吸附效果的影响

在特定体积(50 mL, 下同)的溶液体系中, 核桃壳吸附材料投入量的增加, 能逐渐提高其对 Pb^{2+} 的吸附效率。当吸附材料的投入量达到一定数量时, 其对 Pb^{2+} 的吸附率却呈下降趋势。与改性核桃壳相比, 未改性核桃壳对 Pb^{2+} 吸附率的增减更加明显, 结果见图 7。该结果与其他相关研究结果相似[38]。

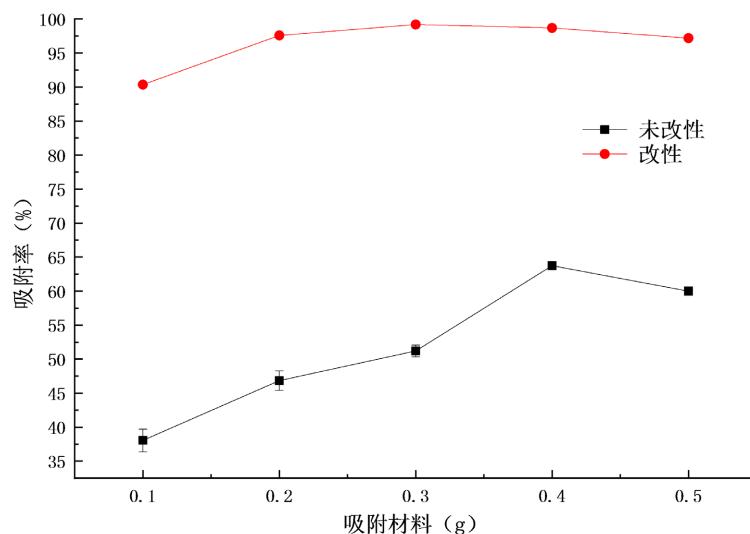


Figure 7. Influence of the input amount of walnut shell adsorbent on the adsorption of Pb^{2+}
图 7. 核桃壳吸附材料投入量对吸附 Pb^{2+} 的影响

3.4. 正交试验

以吸附率作为改性核桃壳吸附性能的代表, 考察不同因素和水平的组合对核桃壳改性材料吸附 Pb^{2+} 的效果。根据实验室的现有条件, 选择改性核桃壳粒径大小、物料配比、pH 和 Pb^{2+} 初始浓度作为正交试验的四个因素, 根据单因素试验结果选择相应的水平, 用 $L_9(3^4)$ 进行正交试验的设计[39], 具体情况见表 2 和表 3。

Table 2. Factors and levels of orthogonal experiment

表 2. 正交试验的因素水平表

水平	A 粒径大小 (min)	B 料液比 (g/L)	C pH 值	D Pb^{2+} 起始浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
1	60	6	3	10
2	100	8	4	20
3	200	10	5	30

Table 3. Orthogonal test results and range analysis

表 3. 正交试验结果和极差分析

试验号	A	B	C	D	吸附率(%)
1	1	1	1	1	96.65
2	1	2	2	2	99.21
3	1	3	3	3	99.73
4	2	1	2	3	99.05

Continued

5	2	2	3	1	99.32
6	2	3	1	2	99.75
7	3	1	3	2	99.48
8	3	2	1	3	99.66
9	3	3	2	1	99.61
均值 1	98.53	98.39	98.68	99.52	
均值 2	99.37	99.39	99.21	99.48	
均值 3	99.58	99.69	99.51	99.48	
极差	1.05	1.3	0.83	0.04	

由表极差分析结果可知, 各因素对溶液中 Pb^{2+} 吸附率影响作用的大小排序为: 料液比 > 粒径大小 > pH > 重金属离子初始浓度, 利用改性核桃壳对溶液中 Pb^{2+} 进行吸附的最佳提取工艺条件为: $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_1\text{D}_2$, 即粒径大小 100 目, 采用料液比 10:1 g/L, pH 3, Pb^{2+} 初始浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 此时的吸附效果最佳, 吸附率为 99.75%。

3.5. 多种重金属离子共存条件下的吸附效果

为了说明多种重金属离子共存条件下, 不同吸附材料(改性核桃壳)投入量对重金属吸附效果的影响, 参考 3.4 中正交试验的筛选出来的工艺条件, 采用人工模拟方法, 配制了初始浓度均为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 混合液, pH 设定为 3, 吸附材料(改性核桃壳)的粒径为 100 目, 实验结果见图 8。由此可见, 改性核桃壳对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附效果较好, 吸附率均达到 97% 以上, 两者没有显著差异; 当吸附材料投入量达到 10 g/L 时, 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附率最高, 分别为 99.006%、98.764% 和 94.482%。相对而言, 改性核桃壳对 Zn^{2+} 的吸附能力有一定的差异, 其对不同重金属离子吸附能力的大小排序为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。在复杂的溶液体系中, 改性核桃壳对不同重金属离子的吸附是否具有选择性, 尚有待进一步研究[40]。

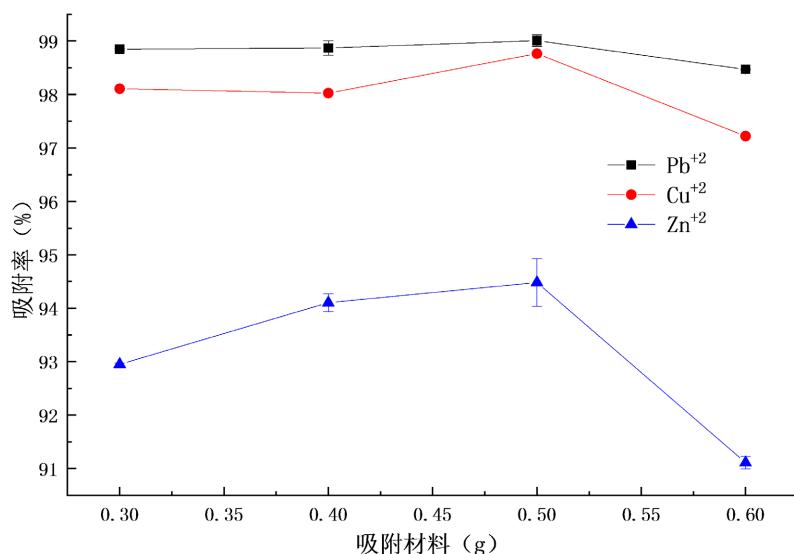


Figure 8. Adsorption effect of modified walnut shell on heavy metal compound polluted wastewater
图 8. 改性核桃壳对重金属复合污染废水的吸附效果

3.6. 改性核桃壳对有色金属矿区废水的处理效果

为了说明改性核桃壳在重金属污染水体处理中的应用效果, 笔者按常规方法从当地有色金属矿区及周边采集废水, 样品带回实验室后, 用孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水系微孔滤膜进行真空抽滤, 滤液中的一部分直接用火焰原子吸收分光光度计测定其重金属元素的含量, 滤液的另一部分, 参考 3.4 中筛选出来的最佳吸附工艺条件, 用粒径为 100 目的改性核桃壳, 按料液比为 10:1 (g/L)的投入量, 不改变滤液的 pH 和初始浓度进行吸附试验, 结果见表 4。由此可见, 从矿区及周边区域采集的废水含有不等量的重金属离子, 按照我国现行的工业水污染物排放标准[41] (见表 5), 部分样品的重金属含量超标比较严重; 改性核桃壳对废水中的重金属离子均具有一定的吸附作用, 吸附率最低达到 43%以上, 在低浓度条件下, 可将部分重金属离子全部去除, 达到净化水体的效果。

Table 4. Comparison of heavy metal content and adsorption effect in wastewater from non-ferrous metal mining areas and surrounding areas

表 4. 有色金属矿区及周边区域废水中的重金属含量及吸附效果比较

采样点	Cu	Fe	Pb	Zn	Cd
灰土岭尾矿	0.912	3.088	0	0	0
	0.222/75.65	0.198/93.58	0	0	0
铜坑沉淀池入水口	0.372	7.320	0	11.870	0
	0.110/70.43	0.951/87.01	0	0.832/92.99	0
大山矿	0.134	8.110	0	19.050	0
	0.069/48.51	1.302/83.94	0	2.860/84.98	0
铜坑沉淀池出水口	0.306	3.192	0	11.686	0
	0.119/61.11	0.286/91.04	0	2.720/76.72	0
芒场	0.376	3.802	0	37.810	0
	0.081/78.46	0.271/92.87	0	3.061/91.90	0
茶山矿	0.358	3.102	0	1.610	0
	0.073/79.61	0.210/93.23	0	0.311/80.68	0
五一矿	0.760	21.020	0	2.168	0
	0.040/94.74	0.181/99.10	0	0.220/89.85	0
车河刁江	0.540	2.584	0	0	0
	0.036/93.33	0.146/94.34	0	0	0
马鞍山选矿厂	0.660	222.400	1.629/100	57.540	1.033
	0.032/95.15	12.480/94.38	0	3.300/94.26	0.586/43.27
长坡尾矿坝 1 [#]	0.288	3.136	0	41.140	0
	0.032/88.89	0.136/95.56	0	0.051/99.87	0
长坡尾矿坝 2 [#]	0.334	13.692	1.300/100	38.340	0
	0.166/50.30	2.584/81.13	0	3.090/91.94	0
长坡尾矿坝 3 [#]	0.572	2.902	0	0	0
	0.066/88.46	0.200/93.11	0	0	0

说明: 各采样点的数据中, 第一行数值为原样品中不同重金属元素的含量, 单位为 mg/L; 第二行 “/” 前的数值为用改性核桃壳吸附后, 滤液中的重金属元素含量, “/” 后的数值为重金属元素的去除率, 单位为%, 0 表示未检出。

Table 5. The special emission limit for water pollutants unit (mg/L)
表 5. 水污染物特别排放限值 单位(mg/L)

序号	污染物项目	限值	
		直接排放	间接排放
1	总铜	0.2	0.2
2	总铅	0.2	0.2
3	总锌	0.2	0.2
4	总镉	0.01	0.01

4. 讨论

改性核桃壳对废水中的重金属离子可能具有选择性吸附作用,该结果与前人的相关研究结果相似[42][43][44]。在含有多种重金属离子的多元体系中,多组分元素在吸附剂表面进行吸附时,可能会发生竞争吸附现象,不同组分可能分别吸附在不同类型的活性中心上,也可能都吸附在相同类型的活性中心上,各个组分吸附量的多少,取决于各个组分与活性中心作用力的强弱,强者吸附量较大,弱者吸附量则较少[45][46]。

核桃是我国的主要农产品,2017年产量达到300多万t。近年来,广西部分地市也大力发展核桃产业,并将其作为精准脱贫和乡村振兴的重要抓手,2018年河池市核桃种植面积达260多万亩,主产区农民人均核桃收入超过5000元RMB[47][48][49]。核桃壳是农林废弃物,内含大量的纤维素、半纤维素、木质素及其他有用成分,表面多微孔,可作为吸附材料的原材料用于环境治理[50]-[60]。因此,合理利用农业废弃物资源,不仅可以变废为宝,还可以延长产业链,提高经济效益,实现生态与经济双赢。

核桃壳的改性有多种方法,本研究用高锰酸钾溶液对核桃壳原材料粉末进行改性,结果发现,改性后的核桃壳对Pb²⁺的吸附效果明显好于未改性,与商中省等人相关研究所得结果相似。从单因素试验的结果也可以看出,改性核桃壳对pH的要求并不严格,适应的范围比较宽,当溶液体积为50mL,Pb²⁺浓度为20mg/L,改性核桃壳投入量为0.3g时,在pH=2~6的范围之内,其对溶液中Pb²⁺的吸附率变化不大;未改性核桃壳对Pb²⁺的吸附率则随溶液pH的增大而逐渐增大,pH=2时,吸附率为8.18%;当pH=6时,吸附率最大,达到81.37%。

粒径大小对核桃壳吸附Pb²⁺的效果有一定的影响。通常情况下,吸附材料的粒径越小,其表面积越大,吸附效果越好。由本实验结果可知,在Pb²⁺浓度为20mg/L、溶液体积为50mL、温度为25℃的体系中,吸附材料投入量为0.3g,当未改性核桃壳的粒径由20目减小到200目时,其对Pb²⁺的吸附率也由55.37%增加到90.21%,不同粒径吸附材料的吸附效果差异明显;而改性核桃壳的粒径由40目减小到100目时,其对溶液中Pb²⁺的吸附率逐渐趋于平衡,吸附率达到99.52%,与粒径为200目的改性核桃壳的吸附率(99.78%)没有显著差异。由此可知未,未改性核桃壳在粒径减小的情况下,吸附能力明显增强,其对溶液中Pb²⁺吸附率的高低,可能主要由比表面积大小决定;而改性核桃壳对溶液中Pb²⁺的吸附,不仅与其比表面积大小有关,还可能与其特殊的分子结构及改性后获得的其他化学基团有关[51][55],该结果与何荔枝等人的研究结果相似[56],但何为影响改性核桃壳吸附溶液中重金属离子的关键因素,有待进一步研究。

用改性核桃壳粉末作为吸附剂,对模拟液中的铜、锌、铅三种重金属离子进行吸附试验,随着吸附材料投入量的增加,改性核桃壳对溶液中重金属离子的吸附率逐渐升高,其吸附率的大小排序为:Pb²⁺>Cu²⁺>Zn²⁺,可能是由于不同重金属离子在吸附剂的表面发生了竞争吸附所致,该实验结果与相关研究的结果相似[61][62]。

5. 结论

根据以上实验结果及分析讨论，可以初步得出以下结论：

- 1) 核桃壳对重金属废液中的 Pb^{2+} 有一定的吸附作用，经高锰酸钾改性后的核桃壳，其对 Pb^{2+} 的吸附率明显高于未改性的核桃壳。
- 2) 在常温条件(25℃)及溶液体积为 50 mL 的体系中，利用 L₉(3⁴) 正交试验优化的改性核桃壳吸附 Pb^{2+} 的最佳工艺条件为：粒径 100 目、料液比为 10:1 g/L (投入量 0.5 g)、pH 3、 Pb^{2+} 初始浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，吸附率为 99.75%。
- 3) 高锰酸钾改性的核桃壳粉末对溶液中含有多种重金属离子的多元体系均有较好的吸附效果，但对不同重金属离子的吸附效率可能有一定的差异，其对铅、锌、铜三种不同重金属离子吸附率的大小排序为： $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 。
- 4) 针对广西有色金属矿区及周边地区水体重金属污染的情况，利用高锰酸钾改性的核桃壳吸附材料进行水体重金属吸附试验，实际应用结果表明，改性核桃壳对含有多种重金属的低浓度矿区废水具有较好的吸附作用，可将部分低浓度的重金属离子全部去除；该吸附材料成本低廉，制作技术简单，具有较好的应用前景和推广利用价值。

基金项目

河池学院高层次人才科研启动费项目(XJ2018GKQ016)；桂西北地方资源保护与利用工程中心资助项目(桂教科研[2012]9号)；河池学院重点实验室资助项目(校政发[2016]91号)。

参考文献

- [1] 周佳丽. 某铅锌冶炼厂周边土壤及植物中重金属测定与污染特性分析[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- [2] 陆主. 改性剩余污泥吸附废水中 Cd^{2+} 的研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
- [3] Yu, F.T., Yue, Q., Shu, Y.F., et al. (2010) Trapping the Lead Ion in Multi-Components Aqueous Solution by Natural Clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.028>
- [4] 李秋华, 孙春宝. 木屑黄原酸酯法处理含铜废水的试验研究[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(2): 33-37+44.
- [5] 杨杰. 工业废水中重金属离子的处理方法[J]. 城市公用事业, 2007, 21(5): 23-25.
- [6] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(6):17-21.
- [7] Ponce de Leon, C. and Pletcher, D. (1996) The Removal of $Pb(II)$ from Aqueous Solutions Using a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell—The Influence of the Electrolyte Medium. *Electrochimica Acta*, **41**, 533-541. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00340-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00340-1)
- [8] 陶梅平. 活性藻类吸附重金属的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [9] 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.
- [10] 赵磊. 阳离子纤维对阴离子染料吸附行为研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [11] 尹珊珊. 玉米生物质吸附剂对水溶液中 $Pb(II)$ 的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2015.
- [12] 钱爱红, 王宪, 邓永智, 等. 海带对重金属的吸附位点研究[J]. 海洋技术, 2004, 23(3): 97-99, 104.
- [13] 钱勇. 工业废水中重金属离子的常见处理方法[J]. 广州化工, 2011, 39(5): 130-131+138.
- [14] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 11-14.
- [15] 孙建民, 于丽青, 孙汉文. 重金属废水处理技术进展[J]. 河北大学学报, 2004, 20(4): 438-443.
- [16] 江澜, 闵燕, 叶便达, 等. 利用潜在生物吸附剂从水体系中去除有毒重金属[J]. 应用化工, 2021, 50(1): 194-199+203.
- [17] Gurgel, L.V.A. and Gil, L.F. (2009) Adsorption of $Cu(II)$, $Cd(II)$ and $Pb(II)$ from Aqueous Single Metal Solutions by Succinylated Twice-Mercerized Sugarcane Bagasse Functionalized with Triethylenetetramine. *Water Research*, **43**, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.017>

- [18] 王谦, 成水平. 大型水生植物修复重金属污染水体研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 33(5): 96-102.
- [19] 李海潮, 刘守新, 张世润. 高得率果壳活性炭的研制[J]. 林业科技, 2001, 26(5): 42-44.
- [20] 刘樟昕. 核桃壳吸附重金属的研究进展[J]. 现代园艺, 2020, 43(15): 39-43.
- [21] 鲁秀国, 黄燕梅, 曹禹楠. 改性核桃壳对 Cr(VI) 的吸附[J]. 化工环保, 2015, 35(1): 74-78.
- [22] 鲁秀国, 段建菊, 黄林长, 等. 炭化核桃壳对废水中 Cr(VI) 的吸附[J]. 化工环保, 2016, 36(6): 611-616.
- [23] 蓝静, 刘敬勇, 黄曼雯, 等. 吸附剂的制备及其改性技术研究进展[J]. 安徽农学通报(下半月刊), 2011, 17(16): 189-190+193.
- [24] 钟璐. 核桃壳与花生壳对模拟废水中 Cr(VI) 的吸附特性研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 华东交通大学, 2012.
- [25] 李荣华, 张院民, 张增强, 等. 农业废弃物核桃壳粉对 Cr(VI) 的吸附特征研究[J]. 农业环境科学报, 2009, 28(8): 1693-1700.
- [26] 许振, 李云春, 姜友军, 等. 核桃壳粉对水溶液中 Pb²⁺ 的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4504-4512.
- [27] 常爱香. 核桃壳基吸附材料的制备及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- [28] 鲁秀国, 黄燕梅. 磷酸改性和普通核桃壳对水中 Cr(VI) 的吸附[J]. 江西农业大学学报, 2015, 37(2): 353-358.
- [29] 程利萍. 丙烯酸改性核桃壳的制备及其对 Pb²⁺ 吸附性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [30] 王丹. 核桃壳对废水中 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 衡阳: 南华大学, 2015.
- [31] 党晓芳. 核桃壳对水中 Pb²⁺、Ni²⁺ 的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 华东交通大学, 2014.
- [32] 谢莹, 曹艳妮. 原子吸收分光光度法测定玉米叶片中重金属[J]. 吉林化工学院学报, 2009, 26(2): 35-39.
- [33] Ozdes, D., Duran, C. and Senturk, H.B. (2011) Adsorptive Removal of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Using Turkish Illitic Clay. *Journal of Environmental Management*, 92, 3082-3090.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.022>
- [34] 鲁秀国, 党晓芳, 鄢培培. 核桃壳对水中 Pb²⁺ 和 Ni²⁺ 吸附研究[J]. 华东交通大学学报, 2013, 30(5): 42-46.
- [35] 郑文钊, 胡巧开, 陈芳, 等. 改性香蕉皮对 Pb²⁺ 的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(5): 440-448.
- [36] 李勇. 活性炭吸附氯酚的研究进展[J]. 山东化工, 2015(5): 64-67.
- [37] 张才灵, 罗楠, 智霞, 等. 香蕉皮和香蕉叶对重金属 Cd²⁺ 离子的吸附性能研究[J]. 广州化工, 2013, 41(14): 52-55.
- [38] 陈钰, 龚正君, 杨顺生, 等. 改性玉米秸秆吸附 Pb²⁺ 的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 523-529.
- [39] 刘旭辉, 陆李露, 林盛华, 等. 桂西北岩溶地区桑科榕属植物果实多糖含量比较[J]. 河池学院学报, 2013, 33(5): 7-13.
- [40] 廖兴盛, 庞娅, 汤琳, 等. 选择性吸附水体重金属污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2013, 33(10): 1-5.
- [41] 李玲玲. SBA-15 介孔材料的制备、改性及吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [42] 过依婷. 改性核桃壳对铅与镉的单一及竞争吸附与对土壤镉修复研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 华东交通大学, 2019.
- [43] 王琼杰, 张勇, 张阳阳, 等. 老化微塑料对水体中重金属铜和锌的吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(7): 2712-2726.
- [44] 周振扬. 改性生物炭对几种金属离子的吸附及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- [45] 鄢培培. 核桃壳对含 Cu-(2+) 和 Zn-(2+) 模拟废水的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 华东交通大学, 2014.
- [46] 陈庆辉, 罗云. 产业扶贫对连片特困地区精准扶贫效果研究——以广西河池市核桃产业为例[J]. 当代经济, 2018(17): 18-21.
- [47] 陆宗香, 兰金杰, 刘露, 等. 乡村振兴战略下广西河池市核桃产业发展现状分析[J]. 现代商贸工业, 2020(15): 1-3.
- [48] 韩俊严, 谢代祖, 卢长江. 河池市核桃产业发展中存在的问题及对策[J]. 林业调查规划, 2013, 38(5): 123-126.
- [49] 林玉萍, 张旭, 虎春艳, 等. 核桃壳的化学成分[J]. 食品工业, 2020, 41(8): 300-303.
- [50] 付跃进, 杨昇, 王方骏, 等. 核桃壳木质素的结构研究[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 88-94.
- [51] 秦微微, 张凌. 国内核桃壳综合利用技术的研究现状[J]. 食品工业, 2012, 33(11): 138-140.
- [52] 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.

-
- [53] 鲁秀国, 武今巾, 郑宇佳. 核桃壳生物炭对土壤中镉的钝化修复[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 196-202.
 - [54] 汤琪, 赵红静, 裴聪聪, 等. 硫酸改性核桃壳处理含 Cr(VI)模拟废水研究[J]. 化学工业与工程, 2021, 38(4): 73-77.
 - [55] 何荔枝, 王美城, 姚思聪, 等. 改性核桃壳炭基吸附材料对 Cu-(2+)的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(2): 173-178.
 - [56] 刘剑楠, 封吉猛, 李丹, 等. 牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中 Cd-(2+)和 Zn-(2+)的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1142-1150.
 - [57] 郭露遥, 徐冰峰, 喻岚, 等. 核桃壳吸附剂的化学活化方法[J]. 化学世界, 2021, 62(6): 378-386.
 - [58] 谢林花, 侯佳敏. 核桃壳的改性优选及其对氨氮的吸附特性研究[J]. 应用化工, 2017, 46(12): 2336-2341+2345.
 - [59] 商中省, 涂佳勇, 蔡毅猛, 等. 高锰酸钾改性核桃壳基生物炭对水溶液中 Cu²⁺的吸附性能[J]. 天津科技大学学报, 2020, 35(5): 25-31+65.
 - [60] 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.
 - [61] 可欣, 张昀, 李培军, 等. 板栗内皮对酸性废水中重金属的吸附[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, 31(2): 138-141.
 - [62] 张宁, 张璟, 欧仕益. 麦麸发酵副产物对重金属离子混合液的吸附研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(10): 73-74.