

重金属吸附剂巯基化核桃壳制备条件优化

孙湜¹, 张翠玲^{*1,2}, 潘樟梓¹, 尚志栋¹, 贺懿琛¹, 滕泽璟¹

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要:为提高核桃壳(WS)对重金属离子的吸附性能,利用 L-半胱氨酸(L-Cys)对 WS 进行改性,得到巯基化核桃壳(CWS)。以 CWS 对 Pb(II) 吸附量为评价指标,利用单因素试验、响应面试验逐步优化 CWS 制备条件,并借助场发射扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和傅里叶红外光谱仪(FT-IR)等表征方法探讨 CWS 的制备机理。结果表明:L-Cys 和 WS 质量比是影响 CWS 吸附 Pb(II) 性能的主要因素,温度影响次之,pH 与温度之间存在显著的交互作用;CWS 最优制备条件为 $m(\text{L-Cys}):m(\text{WS})=1.58:1$ 、温度为 63.2 °C、pH 9.89、反应时间为 4 h,最优条件下制备的 CWS 对 Pb(II) 吸附量可达 24.06 mg/g;CWS 表面呈现许多凹陷、孔状结构丰富,CWS 制备机理主要以发生酰胺化反应为主。研究显示,经巯基化核桃壳可用于 Pb(II) 等重金属离子废水的处理。

关键词:核桃壳;L-半胱氨酸;吸附;响应面;铅废水

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)06-0063-08

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0049

Optimization the Preparation Conditions of Sulfhydrated Walnut Shell as a Heavy Metal Adsorbent SUN Hao¹, ZHANG Cui-ling^{*1,2}, PAN Zhang-zhi¹, SHANG Zhi-dong¹, HE Yi-chen¹, TENG Ze-jing¹ (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2.Gansu Provincial Key Laboratory of Yellow River Water Environment, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to improve the adsorption performance of walnut shell (WS) for heavy metal ions, WS was modified with L-cysteine (L-Cys) to obtain thiolated walnut shell (CWS). Taking the adsorption amount of Pb(II) as the evaluation index, single factor experiments and response surface experiments were used to gradually optimize the preparation conditions of CWS, and the preparation mechanism of CWS was explored with the help of SEM, EDS, FT-IR and other characterization methods. The results showed that the mass ratio of L-Cys to WS was the main factor affecting the adsorption performance of CWS for Pb(II), followed by temperature. There was a significant interaction between pH and temperature; the optimal condition of CWS was $m(\text{L-Cys}):m(\text{WS})=1.58:1$, the temperature was 63.2 °C, the pH was 9.89, and the reaction time was 4 h. The adsorption capacity of CWS prepared under the optimal conditions for Pb(II) could reach 24.06 mg/g; CWS surface presented many depressions and rich pore structures, and the preparation mechanism of CWS was mainly based on amidation reaction. Research showed that thiolated walnut shells could be used to treat heavy metal ion wastewater such as Pb(II).

Key words: walnut shell; L-cysteine; adsorption; response surface methodology; lead wastewater

含铅废水因在食物链中的不可降解性和生物蓄积性,而对生命和环境造成严重影响^[1,2]。含铅废水修复技术主要有离子交换^[3]、膜分离^[4]、电解^[5]、化学沉淀^[6]和吸附^[7,8]等,其中吸附法因成本低、方法简单和不造成二次污染等优点而被广泛推广。绳琳琳等^[7]将胡敏素-锰氧化物复合吸附材料用于含铅废水处理;陈燕敏等^[8]将废弃卷烟滤嘴中再生得到的醋酸纤维素作为原材料制备出醋酸纤维素多孔微球,对 Pb(II) 具有良好的吸附能力。而低耗的吸附材料一直是研究目标。

核桃壳(WS)作为一种常见的农林废弃物,

纤维素和半纤维素是主要组成成分,含有能与重金属离子结合的活性官能团,可用于重金属废水的处理,但对重金属离子吸附量较低^[9]。而对

收稿日期:2024-01-20;网络首发日期:2024-04-07

基金项目:甘肃省科技计划项目(22CX3GA076);甘肃省教育厅产业支撑计划项目(2021CYZC-31);宁夏回族自治区自然科学基金项目(2023AAC03336)。

作者简介:孙湜(1998-),男,甘肃天水人,硕士生,主要研究方向为水污染控制。

通讯作者:张翠玲, E-mail: zhangcuijing@ljtu.edu.cn。

引用本文:孙湜,张翠玲,潘樟梓,等.重金属吸附剂巯基化核桃壳制备条件优化[J].化学试剂,2024,46(6):63-70。

由图 1 可知,水样中 Pb(II) 吸附性能随 L-Cys 不断增加呈现先上升后下降的趋势。这可能是由于适度过量的 L-Cys 有利于酰胺化反应的进

行,提高 WS 与 L-Cys 之间有效碰撞,使得 WS 上—SH 的相对含量也随之增加。但超过一定量后,过量的 L-Cys 产生堵塞孔径,减少了与 WS 表面接触且与其他反应物质发生副反应,占用了 WS 上接枝位点,降低了 CWS 对 Pb(II) 的吸附性能。选取 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS}) = 2 : 1$ 为后续 CWS 制备条件。

2.1.2 催化剂 EDC·HCl 用量对 CWS 吸附 Pb(II) 的影响

取 0.500 0 g 的 WS、 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS}) = 2 : 1$ 、NHS 为 0.100 0 g,在温度为 65 ℃ 的条件下反应 4 h,EDC·HCl 与 L-Cys 质量比对 CWS 去除 Pb(II) 的影响如图 2 所示。

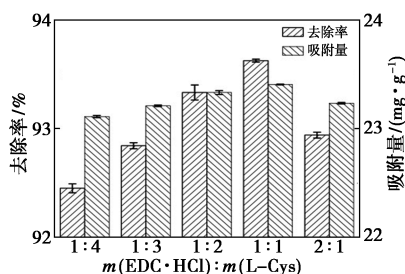


图 2 EDC·HCl 对 CWS 去除 Pb(II) 影响

Fig.2 Effect of EDC·HCl on Pb(II) removal by CWS

由图 2 可知,当 $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{L-Cys})$ 逐渐增大时,Pb(II) 的去除率先增大后降低, $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{L-Cys}) = 1 : 1$ 时,Pb(II) 去除效果最好。可能原因是,EDC·HCl 作为一种酰胺化反应催化剂,能够与 WS 上的—COOH 反应生成中间体 O—酰基异脲,该中间体又可以与 L-Cys 分子链上—NH₂ 发生亲核反应,生成酰胺键^[14]。随着 EDC·HCl 的增加,生成的 O—酰基异脲数量迅速增多,增大了 WS 与 L-Cys 之间酰胺化反应机率,使接枝在 WS 分子链上—SH₂ 增多。而过多的 EDC·HCl 可能导致 CWS 出现凝胶态,降低孔隙度^[15,16],阻碍 WS 与 L-Cys 的有效接触,导致反应速率降低。后续 CWS 制备条件选为 $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{L-Cys}) = 1 : 1$ 。

2.1.3 活化剂 NHS 用量对 CWS 吸附 Pb(II) 的影响

取 0.500 0 g WS、 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS}) = 2 : 1$ 、 $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{L-Cys}) = 1 : 1$,在温度为 65 ℃ 的条件下反应 4 h,EDC·HCl 与 NHS 质量比对 CWS 去除 Pb(II) 的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,随着 $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{NHS})$ 比例的增加,CWS 对 Pb(II) 去除率不断上升,对

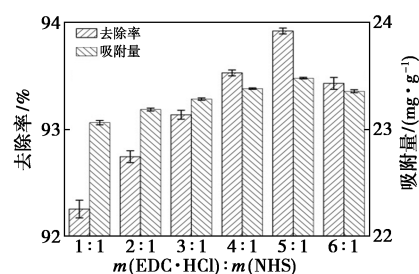


图 3 NHS 对 CWS 去除 Pb(II) 影响

Fig.3 Effect of NHS on CWS removal of Pb(II)

Pb(II) 去除效果最好的比例为 $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{NHS}) = 5 : 1$ 。这是因为中间体 O—酰基异脲分子结构极不稳定、部分水解;加入活化剂—NHS 后,O—酰基异脲与—NHS 反应生成稳定性更高的活性 NHS 酯,该产物与 L-Cys 上—NH₂ 可以生成更多的酰胺键,提高—SH 在 WS 上接枝率^[17]。但—NHS 过量时,增加反应物之间黏度,降低反应物之间的反应概率^[18]。所以后续 CWS 制备选取 $m(\text{EDC} \cdot \text{HCl}) : m(\text{NHS}) = 5 : 1$ 。

2.1.4 制备时间对 CWS 吸附 Pb(II) 的影响

取 0.500 0 g WS,加入 L-Cys 与 EDC·HCl,使 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS}) = 2 : 1$,反应时间对 CWS 去除 Pb(II) 的影响结果如图 4 所示。

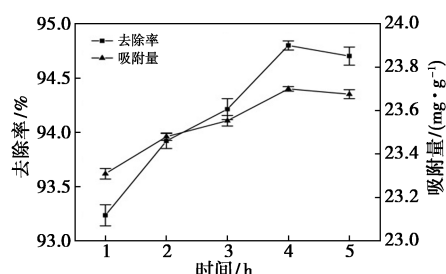


图 4 反应时间对 CWS 去除 Pb(II) 影响

Fig.4 Effect of reaction time on Pb(II) removal by CWS

由图 4 可知,CWS 的制备时间对去除 Pb(II) 性能影响较小,随着反应时间的增大,去除性能先增高后略微下降。适度增加反应时间,可以使 WS 和 L-Cys 之间充分反应,但当反应时间超过一定范围后,可能会使 CWS 分子链上—SH 发生部分氧化,降低了 CWS 与 Pb(II) 之间的配位机率。结合成本与效率,所以选取 4 h 为宜。

2.1.5 温度对 CWS 吸附 Pb(II) 的影响

固定 WS 质量为 0.500 0 g,加入 L-Cys 与 EDC·HCl,温度对 CWS 去除 Pb(II) 的影响如图 5 所示。

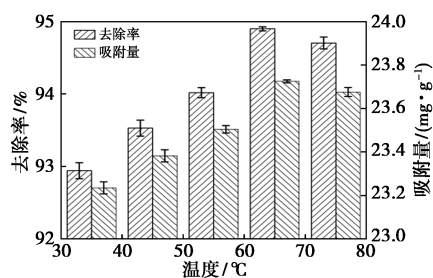


图 5 反应温度对 CWS 去除 Pb(Ⅱ) 影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on Pb(Ⅱ) removal by CWS

由图 5 可知,随着温度的升高,CWS 对 Pb(Ⅱ)的去除率先升高后略有降低,当温度为 65 °C 时,吸附效果最好。因为低温不利于 WS 与 L-Cys 之间的酰胺化反应,反应不彻底;升温可加快其反应速率,提高去除性能;但温度过高时,反应物之间活性降低且 L-Cys 上—SH 容易被氧化,从而降低 CWS 去除性能。所以后续 CWS 制备在 65 °C 下进行。

2.1.6 pH 对 CWS 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响

固定 WS 质量为 0.500 0 g,加入 L-Cys 与 EDC·HCl,改变反应体系 pH,pH 对 CWS 去除 Pb(Ⅱ)的影响如图 6 所示。

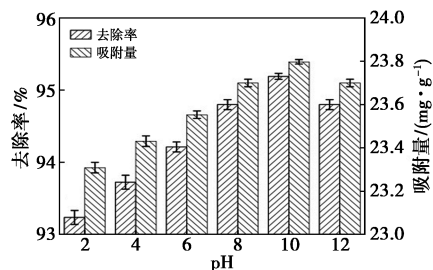


图 6 反应 pH 对 CWS 去除 Pb(Ⅱ) 影响

Fig.6 Effect of reaction pH on Pb(Ⅱ) removal by CWS

由图 6 可以看出,随着体系 pH 升高,CWS 对 Pb(Ⅱ)的去除率逐渐呈上升趋势。当 pH 10 时,CWS 对 Pb(Ⅱ)的去除效果最好。pH 过低导致 WS 与 L-Cys 通过酰胺化反应制备的 CWS 酸化, H^+ 含量较多^[19], H^+ 与 Pb(Ⅱ)有着吸附竞争作用,减弱 CWS 对 Pb(Ⅱ)的吸附能力。当 pH 12 时,可能是因为 L-Cys 上—SH 容易形成二硫键,CWS 对 Pb(Ⅱ)去除性能有所降低。所以选用 pH 10 作为 CWS 后续制备条件。

2.2 响应面法优化制备条件

2.2.1 CCD 实验设计与结果

基于单因素结果,选 $m(\text{L-Cys}):m(\text{WS})$ 、温

度、pH 这 3 个较显著影响因子,固定反应时长为 4 h,利用响应面法中的 Box-Behnken 设计,以 CWS 对 Pb(Ⅱ)的去除率为目标响应值。考察影响因子对 CWS 吸附 Pb(Ⅱ)性能的影响及之间交互作用,实验设计与结果分别如表 1 和 2 所示。

表 1 试验因素和水平编码

Tab.1 Experimental factor and level coding

编号	因素	水平				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
A	$m(\text{L-Cys}):m(\text{WS})$	0.32	1	2	3	3.68
B	pH	4.64	6	8	10	11.63
C	温度	48.18	55	65	75	81.82

表 2 CCD 试验方案与结果

Tab.2 CCD test plan and results

试验序号	A	B	C	Pb(Ⅱ)去除率/%
1	3.00	6.00	55.00	94.12
2	3.68	8.00	65.00	93.76
3	2.00	8.00	65.00	95.76
4	0.32	8.00	65.00	95.12
5	2.00	8.00	65.00	95.21
6	2.00	8.00	65.00	96.14
7	2.00	8.00	65.00	95.86
8	1.00	6.00	75.00	94.32
9	2.00	8.00	65.00	95.46
10	2.00	11.36	65.00	95.68
11	2.00	4.64	65.00	95.06
12	1.00	10.00	75.00	94.71
13	2.00	8.00	65.00	95.89
14	2.00	8.00	81.82	93.24
15	1.00	10.00	55.00	95.58
16	1.00	6.00	55.00	94.96
17	3.00	10.00	55.00	95.32
18	2.00	8.00	48.18	92.56
19	3.00	10.00	75.00	93.52
20	3.00	6.00	75.00	94.02

2.2.2 响应面方差分析

对试验数据进行回归分析得到如式(5)所示的回归模型,回归模型的方差分析及显著性检验结果见表 3。

$$Y = 95.71 - 0.36A + 0.20B - 0.17C - 0.039AB - 0.049AC - 0.24BC - 0.36A^2 - 0.035B^2 - 0.91C^2 \quad (5)$$

由表 3 方差分析可知,模型回归项 $P > F = 0.0034 < 0.05$,模型拟合显著。多元回归模型的相关系数为 $R^2 = 0.8562 > 0.8$,说明实验数据可以由此模型表示^[20]。模型决定系数 R_{adj}^2 为 0.7268,说明预测值与实际值接近;变异系数(CV)为 $0.55\% < 10\%$,说明可用该模型对 CWS 制备进行优化分析^[20]。

表 3 CCD 模型的方差分析
Tab.3 Analysis of variance of CCD model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P>F
模型	16.23	9	1.80	6.62	0.003 4
A	1.74	1	1.74	6.39	0.030 0
B	0.55	1	0.55	2.04	0.184 2
C	0.38	1	0.38	1.38	0.267 4
AB	0.012	1	0.012	0.044	0.838 0
AC	0.019	1	0.019	0.070	0.797 1
BC	0.47	1	0.47	1.71	0.220 5
A ²	1.90	1	1.90	6.98	0.024 6
B ²	0.017	1	0.017	0.064	0.806 0
C ²	11.88	1	11.88	43.58	<0.000 1
残差	2.73	10	0.27		
失拟项	2.17	5	0.43		
误差	0.55	5	0.11		
总和	18.96	19			

2.2.3 响应面分析

利用 Design-Expert 8 软件分析 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 、温度、pH 各因素之间交互作用及对 Pb(Ⅱ)去除性能的影响,得到 3 个因素之间对 Pb(Ⅱ)去除率的三维模型图和等高图(图 7~9)。

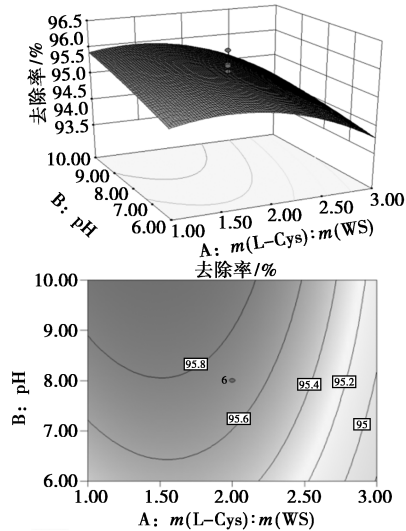


图 7 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与 pH 影响 Pb(Ⅱ)去除率的响应曲面和等高图

Fig.7 Response surface and contour plot of the effect of mass ratio of L-Cys to WS and pH on Pb(Ⅱ) removal rate

图 7 显示了 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与 pH 对 CWS 的吸附性能。图中等高线接近圆形,证明 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与 pH 对 Pb(Ⅱ)的吸附性能无显著影响^[21];与赵瑜等^[22]研究结果相比,拟合曲面坡度较小,随着 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与 pH 的

增大,CWS 对 Pb(Ⅱ)吸附能力变化不明显,说明 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与 pH 之间交互作用对去除率的结果影响较小;从图中可以看出 pH 约为 8.0 时,CWS 吸附能力达到最佳。

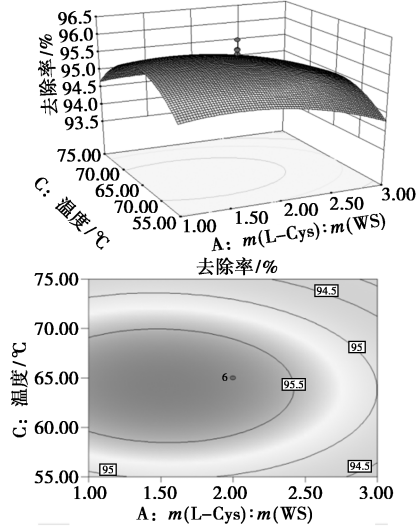


图 8 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与温度影响 Pb(Ⅱ)去除率的响应曲面和等高图

Fig.8 Response surface and contour plot of the mass ratio of L-Cys to WS and the effect of temperature on Pb(Ⅱ) removal rate

图 8 为 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与温度对 CWS 的吸附性能。等高线接近圆形,表明 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与温度对 Pb(Ⅱ)的吸附性能无显著影响;拟合曲面坡度较大,随着 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与温度不断增大,CWS 对 Pb(Ⅱ)的去除率先增

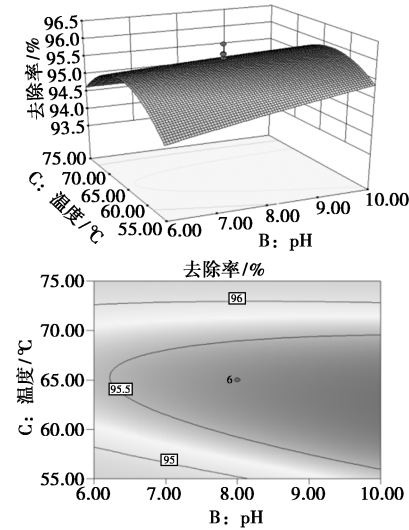


图 9 pH 与温度影响 Pb(Ⅱ)去除率的响应曲面和等高图

Fig.9 Response surface and contour plot of pH and temperature effects on Pb(Ⅱ) removal rate

大后降低,说明 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS})$ 与温度之间交互作用对除 $\text{Pb}(\text{II})$ 结果影响较大。

图 9 为 pH 与温度对 CWS 的吸附性能。等高线为椭圆形,表明 pH 与温度对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的有显著影响;拟合曲面坡度较大,随着 pH 与温度不断增大,CWS 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率先显著增大后减小,说明 pH 与温度之间交互作用对除 $\text{Pb}(\text{II})$ 有显著影响。当温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ 时,CWS 吸附能力最佳。

2.2.4 验证试验

由二次拟合模型分析可知 CWS 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 去除达到最佳时 3 个因素的组合为 $m(\text{L-Cys}) : m(\text{WS}) = 1.58 : 1$ 、温度为 63.2 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 9.89。为了验证预测值的准确性,在最优组合条件下进行 3 次平行试验,CWS 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 平均值去除率为 96.23%,与模型预测值 96.36% 相近,预测值与试验值拟合度较高,模型合理。

2.3 表征分析

2.3.1 扫描电镜分析(SEM)

为观察改性后核桃壳表面形貌的变化,将 WS 和最佳条件制备下的 CWS 分别置于扫描电镜下观察,得到如图 10 所示不同放大倍数下的 SEM 图像。

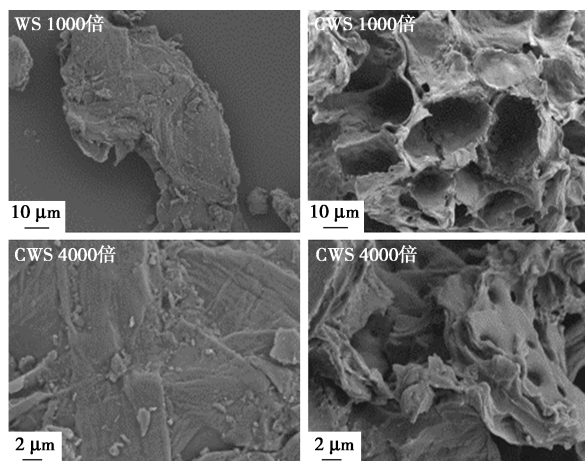


图 10 改性前后核桃壳扫描电镜图

Fig.10 Scanning electron microscope images of WS before and after modification

由图 10 可知,CWS 与 WS 相比表面更加粗糙,出现大量不规则孔状结构,表面呈褶皱形貌,沟壑增多,比表面积增大,活性位点增多,进一步说明 CWS 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 有着较好的吸附性能^[23]。

2.3.2 X 射线能谱分析(EDS)

通过面扫等形式对 WS 与 CWS 表面进行能

谱分析,改性前后 WS 与 CWS 表面元素含量变化如表 4 所示。

表 4 WS、CWS 元素含量表

Tab.4 Element content of WS and CWS

元素	质量百分含量/%	
	WS	CWS
C	63.53	58.84
O	35.21	37.75
N	0.94	1.68
S	0.03	1.35
K	0.07	0.06
Ca	0.15	0.07
Mg	0.03	0.02
Na	0.04	0.23
总量	100	100

通过表 4 可看出,CWS 与 WS 相比,C 含量有所降低,这可能是因为预处理时 NaOH 溶液溶解了半纤维素和木质素,引入烷基支链,使烷基化程度增加,从而降解了半纤维素和木质素^[24]。CWS 表面 N、S 含量明显增高,说明经过酰胺化反应,L-Cys 上的—SH 与—NH₂ 成功引入到 WS 分子链上。

2.3.3 红外光谱分析(FT-IR)

将 WS 和 CWS 经蒸馏水洗涤数次后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱下烘干,利用 KBr 压片法进行红外光谱表征分析,结果如图 11 所示。

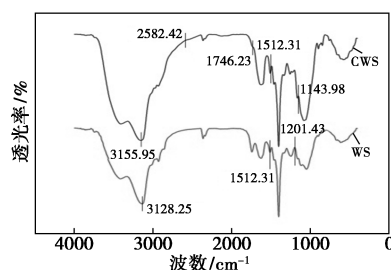


图 11 WS 与 CWS 红外光谱图

Fig.11 Infrared spectra of WS and CWS

由图 11 可以看出,WS 与 CWS 在 3 128.25 和 3 155.95 cm^{-1} 附近均出现了一个较强吸收峰,该峰由—OH 伸缩振动产生^[25],该峰且发生了偏移,说明经 NaOH 预处理后消除了 WS 纤维分子上部分氢键^[26]。WS 中在 1 201.43 cm^{-1} 处表示半纤维素中愈创木基环甲氧基振动峰明显减弱,说明木质素被有效降解^[27],且 CWS 中 1 143.98 cm^{-1} 处表示纤维素中 C—O—C 振动峰偏移且有所增强,也进一步说明木质素的降解使纤维素含量相对增加^[28]。在 1 746.23 cm^{-1} 处出现了酰胺

键吸收峰,因此说明 WS 上含氧基团与 L-Cys 上的氨基发生反应^[29]。在 $1\,512.31\text{ cm}^{-1}$ 处 WS 和 CWS 均出现较强峰,该峰为 —COO— 振动峰^[30],且峰值明显加强。CWS 中在 $2\,582.42\text{ cm}^{-1}$ 处出现 —SH 伸缩振动峰^[31]。通过以上这些峰值的变化,说明 L-Cys 与 WS 发生了如式(1)与(2)所示的反应,将 —SH 成功引入到 WS 分子链上。

3 结论

3.1 L-Cys 和 WS 的质量比是影响 CWS 性能的主要因素,随着质量比的增大,CWS 对 Pb(II) 的吸附去除性能呈现先增后降的趋势;温度影响次之,时间影响最小,pH 与温度之间存在交互作用对 Pb(II) 去除有显著影响。

3.2 CWS 最佳制备条件为 $m(\text{L-Cys}):m(\text{WS})=1.58:1$ 、温度为 $63.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH 为 9.89、反应时间为 4 h,在最优条件下制备的 CWS 用于含铅废水的处理,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,以 150 r/min 的振荡速率吸附 2 h,对 Pb(II) 的吸附量可达 24.06 mg/g 。

3.3 与 WS 相比,CWS 表面呈现许多凹陷、孔状结构更加丰富、吸附位点明显增多,CWS 制备机理主要为 WS 分子结构的羧基(—COOH)与 L-Cys 的氨基(—NH_2)发生酰胺化反应。

3.4 本课题主要研究 CWS 的制备条件及 CWS 对 Pb(II) 的吸附机理和吸附性能,对成分复杂、影响因素众多的实际 Pb(II) 废水未做研究,CWS 的实际应用价值仍需进一步研究;同时对 CWS 在实际含 Pb(II) 废水中脱附和循环吸附性能也需进一步探索。

参考文献:

- [1] 古小超,梅鹏蔚,张震,等.含铅废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2020,**40**(12):14-19.
- [2] 孙迎雪,朱琳.重金属污染对环境管理与保护的影响[J].环境工程,2023,**41**(4):304-305.
- [3] 朱建龙,孙荣,周佳燕,等.磷酸改性板蓝根药渣污泥基生物炭的制备及其对含铅废水的处理研究[J].给水排水,2024,**60**(1):57-65.
- [4] ABOU-SHA D Y, AHM E D, ALMERIA O J, et al. Effect of pH on separation of Pb(II) and NO_3^- from aqueous solutions using electrodialysis [J]. *Desalination*, 2012, **285**(1):46-53.
- [5] CUI X, LI N, CHEN G, et al. Sludge based micro-electrolysis filler for removing tetracycline from solution [J]. *Colloid Interf. Sci.*, 2019, **534**(1):490-498.
- [6] 古小超,梅鹏蔚,张震,等.含铅废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2020,**40**(12):14-19.
- [7] 绳琳琳,黄占斌,王颖南.胡敏素-锰氧化物复合材料对铅的吸附特征研究[J].现代化工,2023,**43**(7):159-164;170.
- [8] 陈燕敏,刘冰,赵文伯,等.废弃烟滤嘴制备醋酸纤维素微球及其对 Pb(II) 的吸附性能[J].化学试剂,2023,**45**(2):83-89.
- [9] 鲁秀国,鄢培培,党晓芳.核桃壳对模拟废水中 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J].环境污染与防治,2014,**36**(1):1-4;8.
- [10] WANG C, HE M, ZHOU F, et al. Heavy metal ion adsorption properties and stability of aminesulfur modified biochar in aqueous solution [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, **42**(2):874-882.
- [11] 汤琪,刘攀,王孝华,等.磷酸改性核桃壳作为 Cr(VI) 吸附剂的改性工艺优化研究[J].化工新型材料,2020,**48**(1):162-166;172.
- [12] 鲁秀国,陈晶,官伟.核桃壳生物质负载纳米零价铁对 Cr(VI) 污染土壤的修复研究[J].应用化工,2023, **52**(6):1 669-1 674.
- [13] GEORGIEVA G V, GONSALVES L, TAVLIEVA P M. Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells [J]. *J. Mol. Liq.*, 2020, **312**:112 788.
- [14] 王进喜,常青,王亚军.一种改性高分子絮凝剂的制备[J].环境工程,2014,**32**(5):45-48.
- [15] XU T, LIU X. Peanut shell activated carbon: Characterization, surface modification and adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2008, **16**(3):401-406.
- [16] SHEYDA A, ESMAEIL B, VIVEK S, et al. The effect of the carbodiimide cross-linker on the structural and biocompatibility properties of collagen-chondroitin sulfate electrospun mat [J]. *Int. J. Nanomed.*, 2018, **13**:4 405-4 416.
- [17] PARK C, VO L C, KANG T, et al. New method and characterization of self-assembled gelatinoleic-nanoparticles using a desolvation method via carbodiimide/N-hydroxysuccinimide (EDC/NHS) reaction [J]. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2015, **89**(1):365-373.
- [18] ZHANG X, YAN L, LI J, et al. Adsorption of heavy metals by L-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies [J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2020, **562**(C):149-158.
- [19] 李运环,冯长江,崔俊瑛,等.水生植物基载镁生物炭复合材料对水溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附研究[J].现代化工,2022,**42**(S2):263-268.

- [20] 王露露, 王刚, 周雅琦, 等. 基于响应面法优化重金属絮凝剂 DTSPAM 对水中 Cu^{2+} 的去除条件[J]. 应用化工, 2022, **51**(6): 1 586-1 591; 1 597.
- [21] BHAGWAT K P, JHAMPLE B S, DANDGE B P. Statistical medium optimization for the production of collagenolytic protease by *Pseudomonas* sp. SUK using response surface methodology [J]. *Microbiology*, 2015, **84**(4): 520-530.
- [22] 赵瑜, 张翠玲, 李晓, 等. 重金属吸附剂巯基化花生壳制备条件的优化[J]. 花生学报, 2023, **52**(1): 92-100.
- [23] 詹凤琪, 李彦龙, 盖安俊, 等. 活性氮化硼的制备、表征及其对重金属离子的吸附特性研究[J]. 环境科学研究, 2023, **36**(7): 1 317-1 328.
- [24] 孙永鹏, 王刚, 高微微, 等. 新型除镉吸附剂 MPWS 制备条件的优化与机理[J]. 环境科学研究, 2023, **36**(3): 546-556.
- [25] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. Sorption of Cd^{2+} on mercapto and amino functionalized palygorskite[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **322**(15): 194-201.
- [26] 何士成, 彭太兵, 孙曼钰, 等. 碱处理中温度对不同底物特性木质纤维素结构及酶解的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, **45**(21): 292-296.
- [27] ZHOU Q, YAN C, LUO W. Preparation of a novel carboxylaterich wheat straw through surface graft modification for efficient separation of $\text{Ce}(\text{III})$ from wastewater [J]. *Mater. Design*, 2016, **97**(1): 195-203.
- [28] TANG F, ZHANG L, ZHANG Z, et al. Cellulose filter paper with antibacterial activity from surface-initiated ATRP[J]. *J. Macromol. Sci.*, 2009, **46**(10): 989-996.
- [29] 赵文金, 张顺, 安晓强, 等. 聚硫代酰胺修饰活性炭对 $\text{Au}(\text{III})$ 的选择性吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2022, **43**(3): 1 521-1 528.
- [30] LI X, ZHU X, ZHU Y, et al. Porous nitrogen-doped carbon vegetable-sponges with enhanced lithium storage performance[J]. *Carbon*, 2014, **69**(1): 515-524.
- [31] 王冕, 赵龙, 侯红. 巯基改性坡缕石的制备、表征及其对 Cd 的吸附作用[J]. 环境科学研究, 2023, **36**(4): 794-804.