

CA/COSBC 复合凝胶微球的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能

陈作义^{1,2}, 陈考昌^{1,2}, 李华辉^{1,2}, 柯永霞^{1,2}, 柳晓俊^{1,2}, 赵丹华^{1,2*}

(1. 广东第二师范学院 化学与材料科学学院, 广东 广州 510303; 2. 广东第二师范学院 环境材料与资源利用研究中心, 广东 广州 510303)

摘要: 首先, 将以油茶果壳 (COS) 为原料制备的生物炭 (COSBC) 分散到海藻酸钠 (SA) 凝胶溶液中形成了混合液; 然后, 采用球滴法将其逐滴滴入到 CaCl₂ 溶液中, 制备了海藻酸钙/生物炭 (CA/COSBC) 复合凝胶微球。采用 SEM 和 FTIR 对 CA/COSBC 复合凝胶微球进行了表征, 考察了其在水体中 Pb(II) 的吸附效果, 优化了其对于 Pb(II) 的吸附条件, 探究了其吸附去除 Pb(II) 的动力学和热力学行为。结果表明, $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球具有最佳的吸附去除 Pb(II) 的效果, 室温下, 在 pH=5.0、Pb(II) 初始质量浓度为 250 mg/L、投加量 0.77 g/L、吸附时间 4 h 的条件下, Pb(II) 的平衡吸附量可达 236.4 mg/g、去除率高达 72.81%。CA/COSBC 复合凝胶微球吸附去除 Pb(II) 能够自发进行, 且符合 Freundlich 热力学模型和 Lagergren 准二级动力学模型, 以多分子层的化学吸附占主导作用。颗粒内扩散是控制吸附过程的主要因素, 表面吸附和边界层扩散也会影响吸附去除过程。

关键词: 复合凝胶微球; 吸附; Pb(II); 油茶果壳; 生物炭; 功能材料

中图分类号: TQ427.26; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2423-10

Preparation of Pb(II) adsorption performance of CA/COSBC composite gel microspheres

CHEN Zuoyi^{1,2}, CHEN Kaochang^{1,2}, LI Huahui^{1,2}, KE Yongxia^{1,2},
LIU Xiaojun^{1,2}, ZHAO Danhua^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, Guangdong, China; 2. Research Center for Environmental Materials and Resource Utilization, Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, Guangdong, China)

Abstract: Biochar (COSBC), obtained from *camellia oleifera* shell (COS), was dispersed into sodium alginate (SA) gel to form a mixed gel solution, which then added into CaCl₂ solution by spherical drop method to synthesize calcium alginate/biochar (CA/COSBC) composite gel microspheres. The CA/COSBC composite gel microspheres were characterized by SEM and FTIR, and its aqueous Pb(II) adsorption performance were further investigated, with the adsorption conditions optimized and the kinetic as well as thermodynamic behaviors of Pb(II) removal analyzed. The results indicated that the CA/COSBC composite gel microspheres prepared with $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ showed the best adsorption and removal effect on Pb(II). At room temperature, under the conditions of pH 5.0, initial Pb(II) mass concentration 250 mg/L, microsphere dosage 0.77 g/L and adsorption time 4 h, the equilibrium adsorption capacity of Pb(II) could reach 236.4 mg/g and the removal rate was as high as 72.81%. The removal of

收稿日期: 2023-10-07; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230840

基金项目: 广东省普通高校重点领域专项 (科技服务乡村振兴: 2021ZDZX4063); 大学生创新创业训练计划项目 (S202214278032); 广东省基础与应用基础研究项目 (2020A1515010788); 广东省普通高校特色创新项目 (2019KTSCX118); 广东第二师范学院校企合作横向项目 (广东二师合 D021J256 号)

作者简介: 陈作义 (1974—), 男, 博士, 讲师, E-mail: chenzuoyi@gdei.edu.cn. 联系人: 赵丹华 (1978—), 女, 博士, 教授, E-mail: zhaodanhua@gdei.edu.cn.

Pb(II) by CA/COSBC composite gel microspheres was spontaneous, and conformed to Freundlich thermodynamic model as well as Lagergren quasi-second-order kinetic model, with the multi-molecular layer chemisorption playing dominant. The main factor controlling the adsorption process was attributed to particle diffusion, while surface adsorption and boundary layer diffusion also affected the adsorption and removal process.

Key words: composite gel microspheres; adsorption; Pb(II); camellia oleifera shell; biochar; functional materials

近年来,随着中国生产力的快速发展,在国家政策对木本油料作物大力支持及茶油等加工产品快速发展的带动下,油茶行业发展进入快车道。数据显示,中国油茶籽产量在2010~2019年由109.22万t增长至267.93万t,2020、2021、2022年分别达314.16、394.24和459.32万t^[1-2]。油茶果壳(*Camellia oleifera* shell,简称COS)是油茶果的果皮,一般占整个茶果鲜质量的50%~60%,按此算,年产油茶果壳高达几百万吨^[3]。通常油茶果经晒干脱籽后的果壳被作为废料处理或用作冬天取暖用的燃料,不仅造成资源的极大浪费,而且对当地环境带来一定的污染。

油茶果壳中含有大量木质素,具有特殊物理结构,将其炭化、活化即可生产具有较高活性和吸附能力的活性炭^[4-5]。如果将油茶果壳制备的活性炭用于工业废水处理,则需要对其进行改性处理。

有机/无机杂化材料是一种有机物和无机物通过包埋、聚沉等物理或化学作用结合的材料^[6-8]。在微观尺寸上,杂化材料兼具有机和无机两种组分的优点,因此,相较传统复合材料具有突出的性能与功能优势,在废水处理方面得到了广泛的研究和应用^[9-11]。海藻酸钠(SA)是线型天然高分子多糖^[12],其分子链含有大量的含氧官能团,如羟基和羧基等,它们能够与二价及以上重金属阳离子发生螯合作用,形成三维网状的“蛋壳”结构^[13],因此,可吸附处理水体中的重金属及有机染料。

本文拟采用油茶果壳为原料制备油茶果壳生物炭(COSBC),利用海藻酸钙(CA)包埋COSBC制备了CA/COSBC复合凝胶微球,并将其用于吸附去除水体中的重金属离子Pb(II),解决生物炭吸附效果差、固液分离难的问题。以期开发一种油茶果壳资源化处理的新方法,为油茶果壳资源开发利用提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

油茶果壳(COS),广东省河源龙川县;海藻酸钠(SA)、氯化钙(CaCl_2)、硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、硝酸钙,AR,天津市大茂化学试剂厂;硝

酸铅,GR,山东西亚化学试剂厂;盐酸,AR,广州化学试剂厂。

MIRA3 LMU型扫描电子显微镜(SEM),捷克TESCAN公司;Tensor27型傅里叶变换红外光谱仪(FIR),德国Bruker公司;TAS-990型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;DDHZ-300型台式回旋恒温振荡仪,北京恒奥德科技有限公司;JKKZ-4-10GJ型马弗炉,济南精密科学仪器仪表有限公司。

1.2 制备方法

CA/COSBC复合凝胶微球的制备及废水处理工艺流程示意图如图1所示。

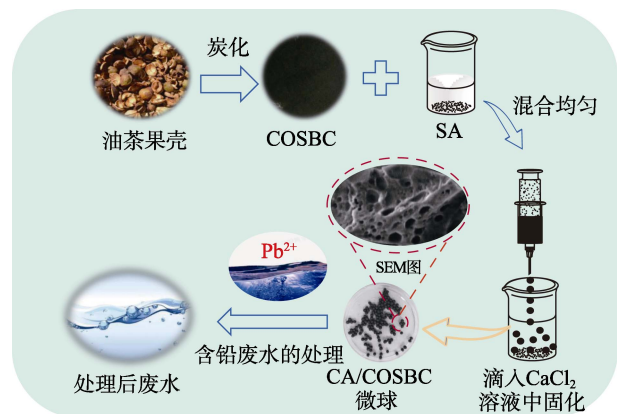


图1 CA/COSBC复合凝胶微球的制备及废水处理工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of CA/COSBC composite gel microspheres and wastewater treatment process flow

1.2.1 COSBC的制备

将油茶果壳用蒸馏水清洗、去除杂质后置于电热鼓风干燥箱中于60℃下烘干至恒重,然后将其粉碎、过100目筛,得到油茶果壳粉末。将油茶果壳粉末装进瓷坩埚放入马弗炉中,于500℃高温下热解2h后得到生物炭,将生物炭用浓度1mol/L的稀硝酸浸泡24h,抽滤、用蒸馏水清洗至溶液呈中性,最后于110℃烘干至恒重,即得COSBC粉末。

1.2.2 CA/COSBC复合凝胶微球的制备

按 $m(\text{SA粉末}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ 的比例,首

先将 COSBC 添加到质量分数为 2% 的 SA 水溶液中, 搅拌 60 min 以充分分散 COSBC 颗粒, 得到 SA/COSBC 混合液。然后, 用 1 mL 注射器吸取 SA/COSBC 混合液并缓慢地滴加至质量分数为 2% 的 CaCl_2 水溶液中, 并磁力搅拌 60 min。最后收集微球, 并用蒸馏水洗涤 3 次, 得到黑色的 CA/COSBC 复合凝胶微球, 其制备示意图如图 2 所示。

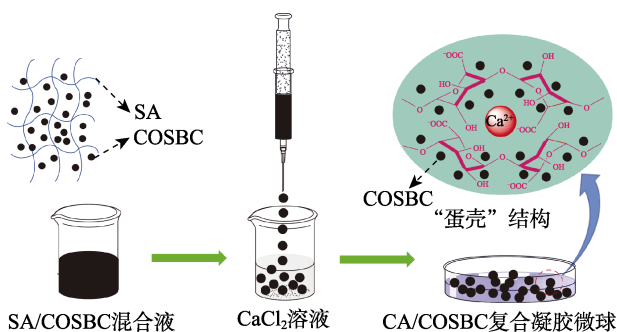


图 2 CA/COSBC 复合凝胶微球的制备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of CA/COSBC composite gel microspheres

按照上述操作步骤, 调整 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 6 : 1$, 制备不同的 CA/COSBC 复合凝胶微球与 COSBC 粉末进行对比。按照上述操作步骤, 不加入 COSBC 制备了 CA 凝胶球。

1.3 表征和测试

1.3.1 表征

将 COSBC 和 CA/COSBC 复合凝胶微球经冷冻干燥 ($-50\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) 后, 在 SEM 下观察其表面形态和三维结构, 电压为 15 kV, 电流为 10 mA。通过 KBr 压片法, 在傅里叶变换红外光谱仪上测定微球的 FTIR 谱图, 波数范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附实验

在不同溶液 pH、Pb(II) 初始质量浓度、吸附时间、温度和投加量等条件下, 将 CA/COSBC 复合凝胶微球投入含 Pb(II) 的水溶液中, 置于台式回旋恒温振荡仪中振荡一定时间后取出静置, 取上层清液, 采用原子吸收光谱法测定上清液中 Pb(II) 的质量浓度。

Pb(II) 的去除率 (R , %) 和平衡吸附量 (q_e , mg/g) 按公式 (1)、(2) 计算。

$$R / \% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: ρ_0 、 ρ_t 和 ρ_e 分别代表 Pb(II) 的初始质量浓度、吸附 t 时间后的 Pb(II) 质量浓度及吸附平衡时的 Pb(II) 质量浓度, mg/L; V 为 Pb(II) 溶液体积, L; m 为 CA/COSBC 投加量, g。

在 $\text{pH}=4.5$ 、50 mL Pb(II) 初始质量浓度为 500 mg/L 的水溶液中吸附剂投加量为 0.8 g/L, 在吸附温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、吸附反应时间 4 h 的条件下, 考察 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$ 对制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球吸附性能 (R 和 q_e) 的影响。

1.3.3 共存离子的影响实验

室温下, 在 pH 为 5、150 mL 初始质量浓度为 250 mg/L 的 Pb(II) 溶液中、吸附剂投加量 0.77 g/L、吸附时间 2 h 的条件下, 向 Pb(II) 溶液中分别加入不同质量的钠盐、钾盐、镁盐和钙盐, 探究共存阳离子对 CA/COSBC 复合凝胶微球吸附性能的影响。

1.4 吸附动力学实验

采用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对吸附数据进行分析, 根据拟合数据得到的相关度, 可以得到吸附剂与吸附质之间的吸附类型^[14-15]。Langmuir、Freundlich 方程分别如公式 (3)、(4) 所示。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \quad (4)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时溶液中 Pb(II) 的质量浓度, mg/L; q_m 为最大吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_L 为 Langmuir 常数, L/mg; k_F 为 Freundlich 常数, $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$; n 为表征吸附强度的 Freundlich 常数。

采用 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型^[16-17]拟合实验曲线和计算数据。准一级和准二级吸附动力学方程如公式 (5)、(6) 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附量拟合值, mg/g; q_t 为 t 时间内对应的平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间, min。

1.5 动边界模型实验

通过对吸附过程实验数据的处理建立动边界模型, 可以解释多孔材料的吸附行为, 并分析固/液体系的吸附控速步骤。吸附过程一般包括 3 个步骤: 液膜扩散、颗粒内扩散和吸附反应, 分别为 Pb(II) 从溶液向吸附剂主体表面扩散、在吸附剂内部扩散和以化学或物理方式与吸附剂结合^[18]。其线性表达式分别见公式 (7)~(9)。

液膜扩散:

$$-\ln(1-F) = kt \quad (7)$$

颗粒内扩散:

$$1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = kt \quad (8)$$

化学反应:

$$1 - (1 - F)^{1/3} = kt \quad (9)$$

式中: k 为速率常数, min^{-1} ; F 为离子交换度, 即 q_t/q_e ; q_e 为平衡吸附量拟合值, mg/g ; q_t 为 t 时间内对应的平衡吸附量, mg/g 。

1.6 吸附热力学实验

根据 Van't Hoff 方程对吸附实验结果进行热分析, 计算吸附过程的吉布斯自由能变 (ΔG^0)、熵变 (ΔS^0) 和焓变 (ΔH^0), 以确定吸附过程的热效应和可行性^[19-20]。各公式如 (10) ~ (12) 所示。

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (12)$$

式中: K_d 为吸附热力学平衡常数, L/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; ρ_e 为吸附平衡时 Pb(II) 的质量浓度, mg/L ; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K 。

对不同温度下的实验数据进行热力学拟合, 计算得到热力学各参数。

1.7 CA/COSBC 复合凝胶微球再生及循环利用实验

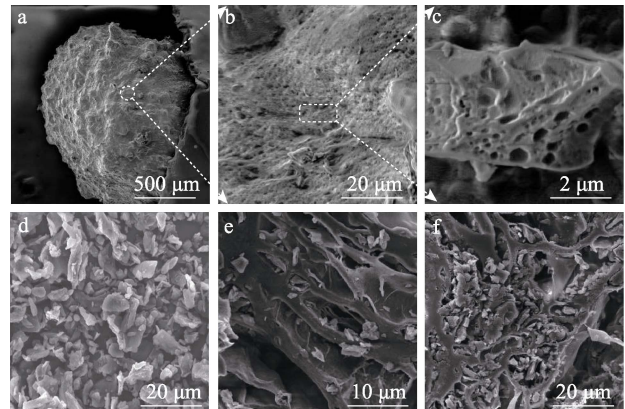
将吸附 Pb(II) 的 CA/COSBC 复合凝胶微球过滤、分离, 取出后置于 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的盐酸中, 在 30 °C、180 r/min 条件下振荡 2 h 后, 测定溶液中 Pb(II) 的质量浓度; 重新投加到新的 Pb(II) 溶液中, 并按照 1.3.2 节步骤, 重复使用 5 次, 考察 CA/COSBC 复合凝胶微球的再生能力及循环利用效果。

2 结果与讨论

2.1 CA/COSBC 复合凝胶微球的形貌结构分析

2.1.1 SEM 分析

图 3 为 CA/COSBC 复合凝胶微球和 COSBC 的 SEM 图。从图 3a~c 可以看出, CA/COSBC 复合凝胶微球表面具有凹凸不平且多孔、三维交错的立体纤维结构, 这主要是 SA 上的羧基与 Ca^{2+} 进行化学交联作用而形成的相互连通的“蛋壳”结构, 此微观结构会增加微球的比表面积, 促进其对水体中重金属离子的吸附及传质^[21]。对比图 3e 和 f, 并结合图 3d 可以看出, $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 1 : 1$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球, 其孔隙内有较多的 COSBC 堆积在一起, 将会堵塞微球孔道, 减少微球自身的吸附位点。



e-4 : 1; f-1 : 1

图 3 最佳制备条件的 CA/COSBC 复合凝胶微球 (a~c)、COSBC (d)、不同 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球切面 (e~f) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CA/COSBC composite gel microspheres (a~c) and COSBC (d), as well as section SEM images of CA/COSBC composite gel microspheres with different $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$ (e~f)

2.1.2 FTIR 表征

图 4 为 CA 凝胶球、COSBC、CA/COSBC 复合凝胶微球的 FTIR 谱图。

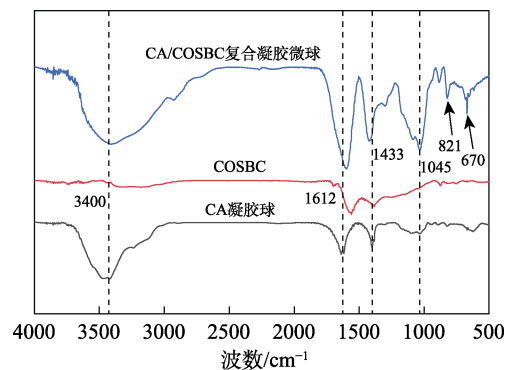


图 4 CA 凝胶球、COSBC、CA/COSBC 复合凝胶微球的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of CA gel spheres, COSBC and CA/COSBC composite gel microspheres

从图 4 可以看出, CA 凝胶球在 3400 cm^{-1} 处的特征峰是—OH 的伸缩振动, 在 1612 和 1433 cm^{-1} 处峰归属于—COOH 的不对称拉伸振动和对称拉伸振动, 在 1045 cm^{-1} 处峰为 C—O—C 的伸缩振动^[22-23]; COSBC、CA/COSBC 复合凝胶微球在 1560 cm^{-1} 处峰对应于 C=O 和 C=C 的伸缩振动, 其余的官能团经高温热解后难以被识别出来。SA 复合 COSBC 后, CA/COSBC 复合凝胶微球各特征峰均有增强, 还在 821 和 670 cm^{-1} 处出现了 C—H 的弯曲振动和 C—C 键的面外弯曲振动, 不仅证明 COSBC 被 SA 成功负载, 而且表明该微球存在大量的—OH 和—COOH

作为吸附位点, 在溶液中, 该吸附位点可以通过静电作用与 Pb(II) 产生螯合作用进行有效结合, 提升微球对 Pb(II) 的吸附速率和吸附量。

2.2 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 吸附条件考察结果分析

2.2.1 SA 与 COSBC 质量比的影响

按 1.3.2 节进行实验, 图 5 为不同 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 吸附结果。

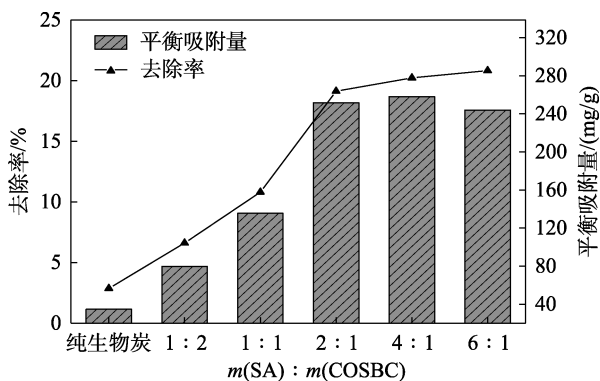


图 5 不同 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球的吸附效果

Fig. 5 Adsorption effect of CA/COSBC composite gel microspheres with different $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$

从图 5 可以看出, 随着 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC})$ 的增加, Pb(II) 去除率呈上升趋势, 平衡吸附量先上升后达到稳定状态。当 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 6 : 1$ 时, 平衡吸附量略微下降, 去除率增幅略有降低。其原因可能是, 当 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) < 4 : 1$ 时, COSBC 加入量较多, 堵塞了凝胶微球自身的吸附位点, 导致平衡吸附量降低; 而当 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) > 4 : 1$ 后, COSBC 加入量较少, 微球吸附能力较高, 但此时微球自身机械强度较差, 在固化与吸附的过程中易受外力作用而变形或破碎, 导致吸附量下降^[24]。因此, 为保证微球具有一定的机械强度和优良的吸附效果, 选择 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ 为制备 CA/COSBC 复合凝胶微球的最佳物料配比。相较于纯生物炭 COSBC, $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的平衡吸附量由 34.7 增加到 252.9 mg/g, 吸附效果得到极大提高。

2.2.2 投加量的影响

在 50 mL Pb(II) 初始质量浓度为 250 mg/L、pH=4.0、吸附温度为 25 °C、反应时间为 4 h 的条件下, 以 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ 制备的 CA/COSBC 复合凝胶微球为吸附剂, 考察其投加量对 Pb(II) 吸附的影响, 结果见图 6。

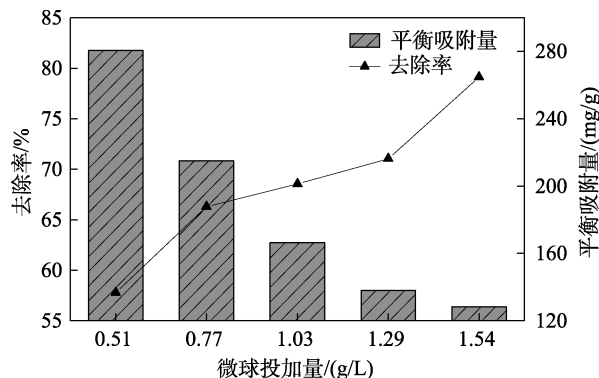


图 6 投加量对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of dosage on adsorption effect

从图 6 可以看出, Pb(II) 去除率随微球投加量的增加而不断增加, 平衡吸附量随微球投加量增加而不断减小。其原因可能是, 溶液中 Pb(II) 质量浓度不变时, 微球投加量越小, 单位质量的吸附剂所吸附的 Pb(II) 越多, 吸附位点得到有效利用, 平衡吸附量越高^[25]; 微球投加量增加, 可提供充足的吸附位点与 Pb(II) 结合, 由于一定质量浓度的 Pb(II) 只能与一定吸附位点结合, 吸附剂上的部分吸附位点会变得无效, 溶液中存在吸附和解吸平衡, 故平衡吸附量会下降, 去除率升高, 因此, 采用 0.77 g/L 作为后续实验的投加量。

2.2.3 体系 pH 的影响

在 50 mL 初始质量浓度为 250 mg/L 的 Pb(II) 溶液中吸附温度为 25 °C、吸附时间为 4 h、吸附剂加量为 0.77 g/L 的条件下, 考察 pH 为 2.0~5.0 对 CA/COSBC 复合凝胶微球吸附性能的影响, 结果见图 7。由于 pH>5.0 后, Pb(II) 溶液会出现白色沉淀^[26], 所以本文只考察体系 pH 在 2.0~5.0 范围内的影响。

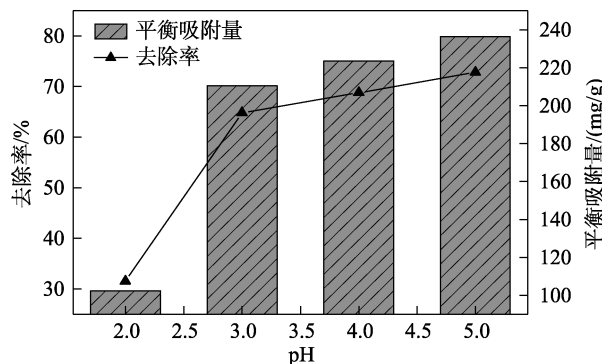


图 7 pH 对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on adsorption effect

从图 7 可以看出, pH=2.0 时, CA/COSBC 复合凝胶微球的平衡吸附量和去除率都很小, 这是因为, 此时体系酸性较强, 存在大量 H^+ 与 Pb(II) 形成竞争吸附, 导致 CA/COSBC 复合凝胶微球表面的活性位

点减少,从而抑制了CA/COSBC与Pb(II)的结合^[27]; pH=3.0~5.0时,随着pH的增加,Pb(II)去除率和平衡吸附量均略有增加。当pH=5.0时,Pb(II)的平衡吸附量达236.4 mg/g,去除率高达72.81%。因此,确定pH=5.0作为最佳条件。

2.2.4 Pb(II)初始质量浓度的影响

在150 mL pH=5.0、不同初始质量浓度的Pb(II)溶液中吸附温度为25℃、吸附时间为4 h、吸附剂加量为0.77 g/L的条件下,考察Pb(II)初始质量浓度对CA/COSBC复合凝胶微球吸附Pb(II)的影响,结果见图8。

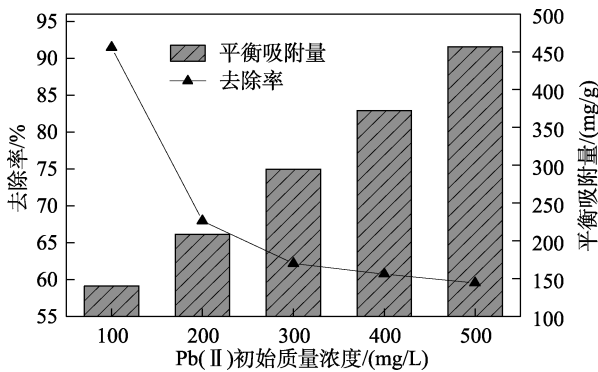


图 8 Pb(II)初始质量浓度对吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of initial mass concentration of Pb(II) on adsorption effect

从图8可以看出,随着溶液中Pb(II)初始质量浓度的增加,去除率显著降低,平衡吸附量呈近线性增加。其原因可能是,Pb(II)质量浓度的增加提高了Pb(II)与微球活性位点的接触概率,有利于Pb(II)与吸附剂上的吸附位点充分发生相互作用。此外,较高的Pb(II)质量浓度也会促进Pb(II)与材料之间发生静电作用,从而吸附更多Pb(II),引起平衡吸附量增大^[28]。

2.2.5 吸附时间的影响

按2.2.4节进行实验,考察不同吸附时间内,不同初始质量浓度Pb(II)溶液中CA/COSBC复合凝胶微球的平衡吸附量变化,结果见图9。

从图9可以看出,在60 min的吸附时间内,不同初始质量浓度Pb(II)溶液中CA/COSBC复合凝胶微球均表现出对Pb(II)的平衡吸附量随时间增加而提高的趋势,可能是因为在此阶段微球的吸附位点比较充足,在短时间内与Pb(II)接触形成了一个快速吸附的阶段;在吸附时间为60~120 min内,平衡吸附量上升速率逐渐减小并趋于平稳,此时微球上大量的吸附位点被占据,吸附与解吸逐渐达到平衡状态。在120 min后,平衡吸附量不再增加。因此,确定吸附平衡时间为120 min。

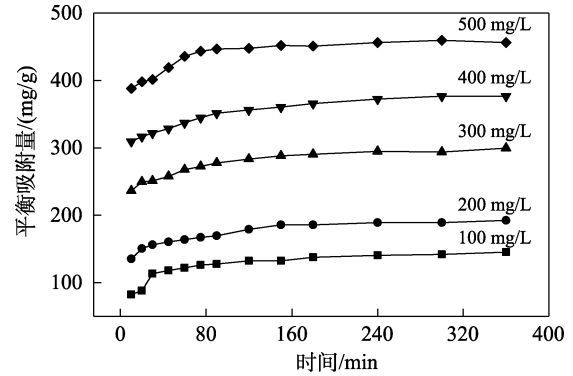


图 9 吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 9 Effect of adsorption time on adsorption effect

2.2.6 共存阳离子影响

图10为Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺存在对吸附效果的影响。

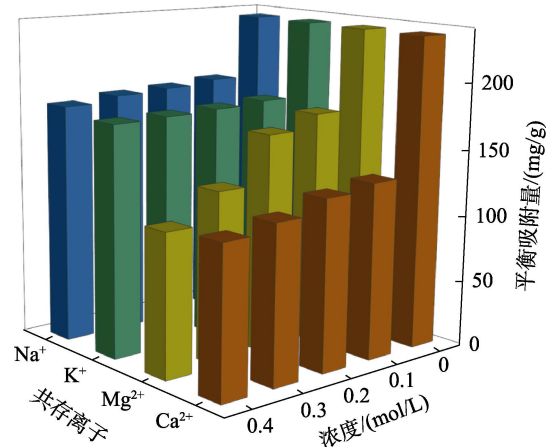


图 10 共存阳离子对吸附效果的影响

Fig. 10 Effect of coexisting cations on adsorption effect

工业废水中常存在一些盐类等共存物,通过不同作用加速或延迟吸附过程,可能屏蔽异性电荷之间的静电作用,从而导致平衡吸附量下降^[29]。从图10可以看出,Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺抑制了CA/COSBC复合凝胶微球对Pb(II)的吸附,且抑制作用从大到小的顺序为Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺,表明水体中存在阳离子将会降低CA/COSBC复合凝胶微球的吸附效果。这是由于溶液中存在的二价金属离子Ca²⁺、Mg²⁺与Pb(II)竞争吸附位点;以及因静电引力作用,共存的一价金属离子K⁺、Na⁺会屏蔽掉复合凝胶微球的部分负电荷,从而导致Pb(II)的吸附量下降。

2.3 吸附动力学结果分析

2.3.1 吸附等温线

在50 mL初始质量浓度为250 mg/L的Pb(II)溶液中吸附温度为25~45℃、吸附时间为4 h、吸附剂加量为0.77 g/L的条件下进行等温吸附探究,表1为CA/COSBC复合凝胶微球吸附Pb(II)进行等温模拟得到的相关参数。

表 1 吸附等温参数
Table 1 Adsorption isothermal parameters

模型	参数	T/K				
		298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Langmuir	$q_m/(mg/g)$	625.0	621.1	649.3	662.2	653.6
	$k_1/(L/mg)$	0.0097	0.0086	0.0069	0.0060	0.0055
	R^2	0.7615	0.7334	0.7505	0.6864	0.6401
Freundlich	$1/n$	0.4588	0.4704	0.5287	0.5405	0.5419
	$k_F/[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	35.18	31.23	22.13	19.82	18.73
	R^2	0.9107	0.9046	0.9372	0.9218	0.9072

从表 1 可以看出, 在所考察的温度 (298.15~318.15 K) 范围内, 吸附过程与 Freundlich 等温吸附模型比较吻合 ($R^2=0.9046\sim0.9372$), 表明吸附过程属于多分子层吸附。这可能是因为, 海藻酸钙埋理生物炭使吸附界面上与 Pb(II) 发生络合作用的官能团分布不均^[30]。1/n 越小吸附性能越好, 一般认为其值为 0~2 时, 吸附较容易发生; 其值>2 后, 难以发生吸附^[31]。

2.3.2 吸附动力学

图 11 和表 2 为采用 Lagergren 准一级动力学模型、准二级动力学模型^[16-17]拟合曲线和数据。

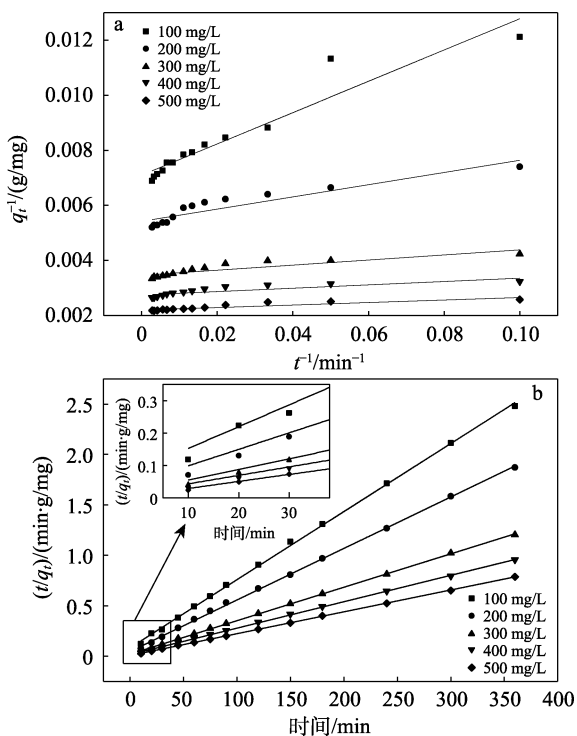


图 11 不同 Pb(II) 初始质量浓度下 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 吸附过程的准一级动力学 (a) 和准二级动力学 (b) 拟合曲线

Fig. 11 Quasi-first-order kinetic fitting curves (a) and Quasi-second kinetic fitting curves (b) of adsorption of Pb(II) by CA/COSBC composite gel microspheres at different initial mass concentrations of Pb(II)

表 2 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 吸附过程动力学拟合模型参数

Table 2 Kinetic parameters of Pb(II) adsorption process by CA/COSBC composite gel microspheres

Pb(II) 初始质量浓度/(mg/L)	$q_{exp}/(mg/g)$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{cal}/(mg/g)$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{cal}/(mg/g)$	$k_2/[g/(mg\cdot min)]$	R^2
100	145.1	140.6	7.9760	0.9058	148.1	0.0005	0.9993
200	192.5	184.2	4.0830	0.8512	196.1	0.0005	0.9994
300	299.3	288.2	2.6600	0.7788	302.1	0.0005	0.9997
400	376.9	362.3	2.2060	0.6903	383.1	0.0004	0.9996
500	456.4	452.5	2.0630	0.7951	463.0	0.0006	0.9999

注: q_{exp} —实验平衡吸附量; q_{cal} —理论平衡吸附量; k_1 —准一级吸附动力学常数; k_2 —准二级吸附动力学常数; R^2 —线性拟合相关系数。

从图 11 和表 2 可以看出, 准二级动力学模型的相关系数 (0.9993~0.9999) 要明显大于准一级动力学模型的相关系数 (0.6903~0.9058), 显示出更好的线性关系。Pb(II) 的实验平衡吸附量 (q_{exp}) 与两种模型计算的理论平衡吸附量 (q_{cal}) 都较为接近, 表明 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附存在一定的化学吸附^[32-33]。

2.3.3 动边界模型

表 3 为动边界模型拟合参数数据。

表 3 动边界模型拟合参数
Table 3 Parameters of moving boundary model

参数	动边界模型控速步骤		
	液膜扩散	颗粒内扩散	化学反应
k/min^{-1}	0.0076	0.0008	0.0010
R^2	0.9803	0.8970	0.9495

从表 3 可以看出, 在液膜扩散阶段, $-\ln(1-F)$ 与 t 之间存在着良好的线性关系 ($R^2=0.9803$); 颗粒内扩散和化学反应速率常数分别为 0.0008 和 $0.0010 min^{-1}$, 意味着颗粒内扩散和 Pb(II) 与活性基团之间的化学反应是吸附过程的主要控速步骤, 且主要受颗粒内扩散的控制。其吸附机理如图 12 所示。

由图 12 可见, Pb(II) 与 CA/COSBC 复合凝胶微球表面的活性基团 (如 -OH) 之间产生范德华力, 使其迅速从液体内部扩散到 CA/COSBC 复合凝胶微球表面。质量浓度差异的存在使 Pb(II) 穿透 CA/COSBC 复合凝胶微球表面的多孔结构扩散到内部, Pb(II) 与 CA/COSBC 复合凝胶微球主要以化学

或物理方式的结合，最终达到吸附平衡^[34]。

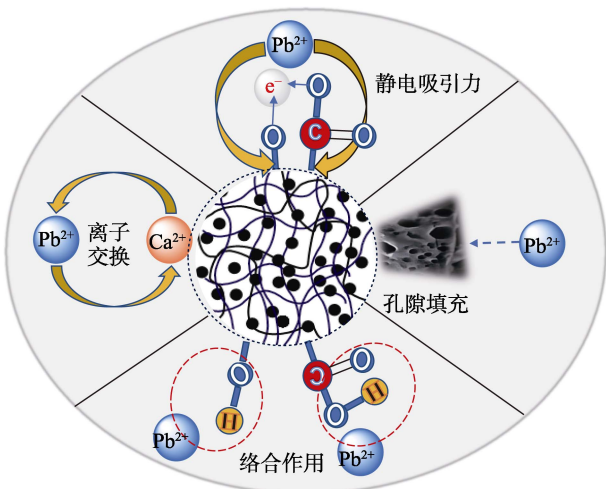


图 12 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附机理示意图

Fig. 12 Schematic diagram of adsorption mechanism of CA/COSBC composite gel microspheres for Pb(II)

2.3.4 粒子扩散机理探究

图 13 和表 4 为不同 Pb(II) 初始质量浓度下，CA/COSBC 复合凝胶微球吸附 Pb(II) 过程的颗粒内扩散模型拟合曲线和参数数据。

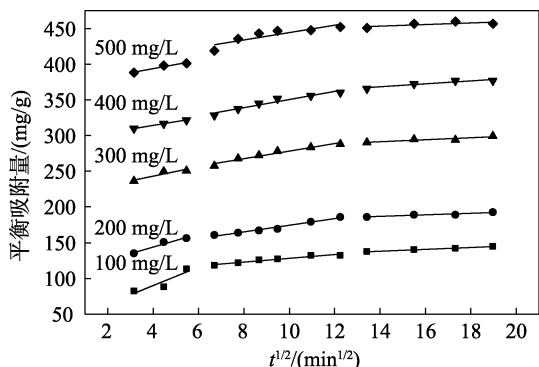


图 13 颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 13 Fitting curves of intra particle diffusion model

表 4 颗粒内扩散模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of intra particle diffusion model

Pb(II) 初始质量浓度 / (mg/L)	第一阶段			第二阶段			第三阶段		
	K_p	C_1	R^2	K_p	C_2	R^2	K_p	C_3	R^2
100	12.87	38.44	0.8307	2.654	101.7	0.9335	1.304	120.0	0.9841
200	9.176	107.2	0.9639	4.611	127.6	0.9758	1.071	171.7	0.8999
300	6.541	216.9	0.8634	5.304	225.1	0.9613	1.395	271.8	0.8008
400	5.241	293.2	0.9999	5.699	293.2	0.9447	2.058	339.5	0.8950
500	5.801	307.5	0.9790	5.172	392.5	0.7864	1.122	437.6	0.5396

注： K_p 单位为 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ； C 单位为 mg/g 。

颗粒内扩散模型^[35-36]是描述物质在颗粒内部扩

散过程的动力学模型，可以探究吸附过程的控速步骤，如公式 (13) 所示。

$$q_t = K_p \sqrt{t} + C_i \quad (13)$$

式中： K_p 为粒子内扩散速率常数， $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ； C_i 为反应边界效应的常数， mg/g ； q_t 为 t 时间对应的平衡吸附量， mg/g 。

从图 13 和表 4 可以看出，拟合结果呈现多重线性，表明 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附可分为 3 个阶段：第 1 个线性部分对应快速吸附阶段，在这一阶段，Pb(II) 从溶液向 CA/COSBC 复合凝胶微球表面扩散，表面占据是限速步骤；第 2 个线性部分对应缓慢吸附阶段，该阶段是 Pb(II) 从 CA/COSBC 复合凝胶微球表面向内部扩散，其中颗粒间扩散是该阶段的限速步骤；第 3 个线性部分对应 Pb(II) 与 CA/COSBC 复合凝胶微球吸附位点反应并达到吸附平衡。图 13 中拟合的 3 组直线均未经过原点，说明粒子内扩散不是控制吸附过程的惟一因素，整个吸附过程还受到表面吸附和边界层扩散的影响^[37]。

2.3.5 吸附热力学

表 5 为 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 吸附过程的吸附热力学拟合参数数据。

表 5 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 吸附的热力学拟合参数

Table 5 Adsorption thermodynamic fitting parameters of CA/COSBC composite gel microspheres for Pb(II) adsorption

Pb(II) 初始质量浓度 / (mg/L)	$\Delta S^0 / [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$	$\Delta H^0 / (\text{kJ}/\text{mol})$	不同热力学温度 (K) 下的 $\Delta G^0 / (\text{kJ}/\text{mol})$				
			298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
			100	-71.15	-26.66	-5.333	-5.207
200	-40.06	-14.42	-2.406	-2.238	-2.131	-1.873	-1.661
300	-39.43	-14.17	-2.338	-2.208	-2.020	-1.831	-1.614
400	-36.05	-12.97	-2.191	-2.030	-1.789	-1.676	-1.540
500	-22.37	-8.639	-1.923	-1.854	-1.723	-1.639	-1.533

从表 5 可以看出，在 298.15~318.15 K 时，不同温度下 ΔG^0 均 < 0 ，且温度越高 ΔG^0 绝对值越小，表明 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附过程呈现出自发性，随着温度的升高，其自发性程度逐渐减弱；吸附过程的 $\Delta S^0 < 0$ ，表明 CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附过程是一个熵自由度减小的过程，随着 Pb(II) 初始质量浓度增加，固/液界面混乱度降低，表明低质量浓度有利于吸附； ΔH^0 为负值且数值属于物理吸附的范畴^[38]，说明吸附过程主要为物理吸附的放热过程。

2.4 CA/COSBC 复合凝胶微球再生及循环利用结果分析

图 14 为 CA/COSBC 复合凝胶微球室温下在 pH 为 5.0、初始质量浓度为 250 mg/L 的 Pb(II) 溶液中, 其投加量 0.77 g/L 时, 吸附时间为 4 h 的再生及 5 次循环利用实验结果。

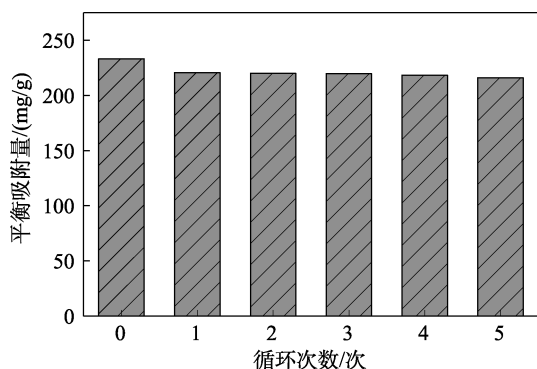


图 14 CA/COSBC 复合凝胶微球吸附 Pb(II) 的可重复性
Fig. 14 Reproducibility of CA/COSBC composite gel microspheres for Pb(II) adsorption

从图 14 可以看出, 吸附后 CA/COSBC 复合凝胶微球经过盐酸解吸 5 次后, 微球仍保有较好的吸附效果, 平衡吸附量由最初的 233.1 mg/g 降为 216.1 mg/g, 仅下降约 7%。结合图 15 的吸附 Pb(II) 前后的 CA/COSBC 复合凝胶微球 FTIR 谱图也可以看出, 经过 5 次循环吸附后的 CA/COSBC 复合凝胶微球特征峰变化不大, 说明在多次吸附后仍能保留官能团, 为再生利用提供保障。表明该 CA/COSBC 复合凝胶微球具备一定的重复使用性。

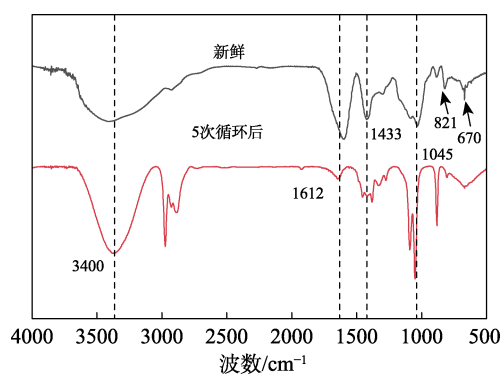


图 15 CA/COSBC 复合凝胶微球及其 5 次循环后的 FTIR 谱图
Fig. 15 FTIR spectra of CA/COSBC composite gel microspheres and after its 5 cycles

3 结论

将 $m(\text{SA}) : m(\text{COSBC}) = 4 : 1$ 混合凝胶溶液置于 CaCl_2 溶液, 通过 Ca^{2+} 进行原位交联固载 COSBC,

制备了 CA/COSBC 复合凝胶微球。

(1) 常温下, 在 pH=5.0, 质量浓度 250 mg/L 的 Pb(II) 溶液中, CA/COSBC 复合凝胶微球投加量为 0.77 g/L, 吸附时间为 4 h 时, Pb(II) 平衡吸附量为 236.4 mg/g, 去除率达到 72.81%。

(2) CA/COSBC 复合凝胶微球对 Pb(II) 的吸附既有以分子间作用力为主的物理吸附, 又有以分子间的化学键力为辅的化学吸附, 吸附过程与 Lagergren 准二级动力学吸附模型相符合; 吸附过程的主要控速步骤是颗粒内扩散以及 Pb(II) 与 CA/COSBC 复合凝胶微球活性位点之间的化学反应; 吸附热力学结果显示, 吸附过程符合以多分子层吸附为主的 Freundlich 等温吸附, 为自发放热过程。

本文制备 CA/COSBC 复合凝胶微球工艺简单、在废水处理领域具有一定的应用潜力。

参考文献:

- LU S (鲁赛), GUO X C (郭晓春), JIA D S (贾代顺), *et al.* Yunnan *Camellia oleifera* industry development status and high quality development countermeasures[J]. Forest Science and Technology (林业科技通讯), 2023, 9: 17-21.
- TANG C (唐聪), QIAO J Y (乔建雨), WEN Y J (温玉洁), *et al.* Research progress on biomass conversion in *Camellia oleifera* shell[J]. China Oils and Fats (中国油脂), 2023, 48(9): 144-147.
- YOU R Y (游瑞云), WANG W R (王文荣), WANG H N (王浩楠), *et al.* The preparation and mechanical properties of LDPE/*Camellia* tea nutshell composite[J]. Journal of Quanzhou Normal University (泉州师范学院学报), 2021, 39(6): 12-16.
- ZHANG L (张良), WU K L (吴坤龙), JIN Z L (金中亮), *et al.* Summary of comprehensive utilization of *Camellia* by-products[J]. The Food Industry (食品工业), 2022, 43(7): 192-196.
- LI F (李锋), LI Y Q (李逸青), MAO H L (毛海立), *et al.* Antioxidant activity and pyrolysis properties of lignin extracted from *Camellia oleifera* shell by deep eutectic solvents (DES)[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2022, 43(24): 261-267.
- GOEEN J, HAE W H, MINJUNG C, *et al.* Development of organic/inorganic hybrid materials for fully degradable reactive oxygen species-releasing stents for antirestenosis[J]. Langmuir, 2022, 38: 8003-8011.
- UKYO S, TOMOHITO K, SHOGO K, *et al.* Adsorption of bisphenol A by TiO_2 -based organic-inorganic hybrid materials[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103081.
- SAYANTAN C, SUDIP B, PIYALI B, *et al.* Porous organic-inorganic hybrid materials for catalysis, energy and environmental applications[J]. Chemical Communications, 2022, 58: 3429-3460.
- ZHANG X X (张旭霞), LI B (李斌), ZHANG L M (张黎明), *et al.* Sensing application and mechanism of organic-inorganic nanocomposites[J]. Chinese Optics (中国光学), 2015, 8(4): 651-666.
- LI J P, CHEN M X, YANG X Q, *et al.* Preparation of a novel hydrogel of sodium alginate using rural waste bone meal for efficient adsorption of heavy metals cadmium ion[J]. Science of the Total Environment, 2023, 863: 160969.
- LIU X Y, WU Y X, ZHAO X C, *et al.* Fabrication and applications of bioactive chitosan-based organic-inorganic hybrid materials: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 267: 118179.
- DONG K Q, XU K J, WEI N S, *et al.* Three-dimensional porous sodium alginate/gellan gum environmentally friendly aerogel: Preparation, characterization, adsorption, and kinetics studies[J].

- Chemical Engineering Research and Design, 2022, 179: 227-236.
- [13] YANG X W (杨晓武), LI Z G (李志刚), LI P Z (李培枝), *et al.* Preparation of sodium alginate gel sponge and its adsorption for Pb^{2+} and Cu^{2+} [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 162-168.
- [14] ZOU P (邹鹏), HUANG M Y (黄苗阳), LI Z M (李仲民), *et al.* Adsorption of Ni(II) on adsorbent of BTCABs[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition) (广西大学学报: 自然科学版), 2021, 46(5): 1248-1258.
- [15] ZHAN L M (詹李明), LI J H (李建华), HUANG Y W (黄雅雯), *et al.* Preparation of calcium alginate composite microspheres with different densities and their adsorption behavior for Cu(II)[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2022, 39(8): 25-31.
- [16] MA Z J (马志军), ZHENG Y S (郑云生), ZHOU Z J (周智静), *et al.* Study on the adsorption of Cr^{3+} on coal gangue based analcite molecular sieve[J]. Non-Metallic Mines (非金属矿), 2022, 45(1): 78-82.
- [17] VISHAL G, SOUMYA R M, MD A. Bio-inspired sustainable synthesis of novel SnS_2 /biochar nanocomposite for adsorption coupled photodegradation of amoxicillin and Congo Red: Effects of reaction parameters, and water matrices[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 334: 117496.
- [18] WANG J L, GUO X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications[J]. Chemosphere, 2022, 309: 136732.
- [19] GUO Z W (郭志伟), ZHAO B L (赵宝龙), ZHENG Z H (郑志宏), *et al.* Preparation of modified diatomite via carbonization and its adsorption performance on tetracycline[J]. Environmental Engineering (环境工程), 2022, 40(5): 44-52.
- [20] BI C Y (毕晨阳), GUO H Q (郭会琴), ZENG C C (曾春城), *et al.* Adsorption on dibenzothiophene from simulated fuel onto activated carbon derived from *Camellia oleifera* shell biochar[J]. Environmental Engineering (环境工程), 2018, 36(4): 103-107, 159.
- [21] LIU Y (刘杨), REN L (任力), JI P H (季培红), *et al.* Purification of sodium alginate and preparation of porous calcium alginate scaffolds[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition) (华南理工大学学报: 自然科学版), 2012, 40(7): 142-147.
- [22] LUO S Q (罗苏芹), DAI H J (戴宏杰), HUANG H H (黄惠华). Study on the immobilization of flavourzyme with composite hydrogel beads based on sodium alginate and pineapple peel nanocellulose[J]. Food Science and Technology (食品科技), 2018, 43(8): 263-269.
- [23] ZHUO Z X (卓佐西), XU Y J (徐颜军), LIU C H (刘春红), *et al.* Study on structural factors affecting the adsorption treatment performance of activated carbon for high salt organic wastewater[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2023, 43(7): 144-151.
- [24] YAO L B (姚良波), WENG S F (翁淑芳). Research on sludge drying treatment process[J]. Electric Power Survey & Design (电力勘测设计), 2022, 8: 50-54.
- [25] YIN X R (尹旭冉), JIANG W (姜维), CHAI M (柴敏), *et al.* Preparation of immobilized crab shell biochar and its adsorption of Pb^{2+} [J/OL]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2024, 44(1): 103-111.
- [26] LIANG Z (梁志). Adsorption properties and mechanisms of corn cobs hemicelluloses-based hydrogels for Pb^{2+} [J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2023, 51(2): 202-206.
- [27] YANG M N (杨梦楠), SUN H (孙晗), CAO H L (曹海龙), *et al.* Preparation and application of biochar-chitosan magnetic composite adsorbent for removal of lead and copper from groundwater[J]. Rock and Mineral Analysis (岩矿测试), 2023, 42(3): 563-575.
- [28] MRIDUSMITA G, PRODEEP P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5: 3508-3517.
- [29] WU J M, FENG Z X, DONG C H, *et al.* Synthesis of sodium carboxymethyl cellulose/poly(acrylic acid) microgels via visible-light-triggered polymerization as a self-sedimentary cationic basic dye adsorbent[J]. Langmuir, 2022, 38: 3711-3719.
- [30] ADIL L, ALI D, HIND O, *et al.* Experimental and theoretical evaluation of synthesized cobalt oxide for phenol adsorption: Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic studies[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15: 104364.
- [31] WANG W T (王伟涛), CHEN X L (陈香李), YANG B Q (杨百勤). Calculation of adsorption thermodynamics parameters for adsorption on the solid-liquid interface[J]. University Chemistry (大学化学), 2021, 36(2): 233-240.
- [32] WU Z Y, ZHANG H, ALI E, *et al.* Synthesis of novel magnetic activated carbon for effective Cr(VI) removal via synergistic adsorption and chemical reduction[J]. Environmental Technology & Innovation, 2023, 30: 103092.
- [33] ZHAO D H (赵丹华), ZHANG S L (张少丽), CHEN Z Y (陈作义), *et al.* Preparation of CaC_2O_4 -direct claret B/chitosan composite materials and adsorption properties for ethyl violet[J]. Acta Materialia Composita Sinica (复合材料学报), 2022, 39(2): 736-745.
- [34] LARGITTE L, PASQUIER R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 109: 495-504.
- [35] ZONG Y L, WANG X X, ZHANG H, *et al.* Preparation of a ternary composite based on water caltrop shell derived biochar and gelatin/alginate for cadmium removal from contaminated water: Performances assessment and mechanism insight[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 234: 123637.
- [36] SIYASANGA M, NOMVANO M, NDZONDELELO B, *et al.* Synthesis of mesoporous iron oxide nanoparticles for adsorptive removal of levofloxacin from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism[J]. Alexandria Engineering Journal, 2022, 61: 8457-8468.
- [37] THOBILE M, MALVIN M, VUSUMZI E P. Removal of hexavalent chromium by polyethyleneimine impregnated activated carbon: Intra-particle diffusion, kinetics and isotherms[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 1333-1344.
- [38] YU L Y (于丽园), LU Y S (卢仪思), DONG X Q (董晓强), *et al.* Adsorption behaviors of Pb^{2+} in wastewater by NaOH modified fly ash[J]. Non-Metallic Mines (非金属矿), 2021, 44(2): 80-83.