

地质聚合物-生物炭复合材料的制备及对 Pb^{2+} 的吸附性能和机制

董宴桥, 刘俊芳*, 崔 潮, 刘 霖, 郑林冲

(内蒙古工业大学 土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 为提高单一吸附剂(地质聚合物或生物炭)的吸附量,以矿渣和玉米秸秆生物炭为原料、氢氧化钠为激发剂,制备了地质聚合物-生物炭复合材料(G3.0BC10)。通过水溶液吸附实验测试了其对 Pb^{2+} 的吸附性能,考察了溶液 pH、吸附剂投加量,以及 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和苯酚对 G3.0BC10 吸附 Pb^{2+} 性能的影响,通过吸附动力学模型和吸附等温线模型拟合了其 Pb^{2+} 的吸附过程。通过 XRD、SEM、FTIR、BET 表征,推测了 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附机制。结果表明,在硅铝比(即 SiO_2 与 Al_2O_3 的质量比)为 3.0、玉米秸秆生物炭加入量为矿渣总质量的 10% 条件下制备的 G3.0BC10 比表面积 ($55.6\text{ m}^2/\text{g}$) 比无玉米秸秆生物炭掺杂制备的 G3.0 ($15.5\text{ m}^2/\text{g}$) 增加了 258.7%,所含羟基、羧基等官能团数量明显增多。当溶液 pH=5~7、投加量为 1 g/L 时, G3.0BC10 对 100 mL 初始质量浓度为 500 mg/L 的硝酸铅溶液中 Pb^{2+} 去除率达到了 99% 以上。G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附是以物理吸附为主的单分子层吸附过程,更符合拟二级动力学模型 ($R^2=0.9354$) 和 Langmuir 等温吸附模型,饱和吸附量为 943.217 mg/g。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的存在降低了 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 吸附量,而苯酚的存在稍微提高了 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 吸附量。6 次循环使用后, G3.0BC10 对 Pb^{2+} 去除率从 99.9% 降至 80.0%,其对 Pb^{2+} 的吸附机制包括络合作用、离子交换作用、结构吸附作用,生物炭的添加改善了地质聚合物的孔隙结构,增大了其比表面积,并提供了丰富的含氧官能团。

关键词: 地质聚合物; 生物炭; 吸附性能; 吸附机制; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 10-2243-08

Preparation of geopolymer-biochar composite and its Pb^{2+} adsorption performance and mechanism

DONG Yanqiao, LIU Junfang*, CUI Chao, LIU Lin, ZHENG Linchong

(School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

Abstract: In order to improve the adsorption capacity, a geopolymer-biochar composite material G3.0BC10 was synthesized using slag and corn straw biochar as raw materials and sodium hydroxide as activator, and evaluated via aqueous solution adsorption experiments for its Pb^{2+} adsorption performance. The effects of solution pH, adsorbent dosage, Cu^{2+} , Zn^{2+} and phenol on the adsorption performance of G3.0BC10 for Pb^{2+} were analyzed, with the adsorption process simulated by the kinetics and isotherm models and the adsorption mechanism explored by XRD, SEM, FTIR and BET characterization. The results showed that the specific surface area ($55.6\text{ m}^2/\text{g}$) of G3.0BC10, prepared with a silicon-aluminum ratio (the mass ratio of SiO_2 to Al_2O_3) of 3.0 and a corn straw biochar addition of 10% of the total mass of slag, was 258.7% higher than that of G3.0 ($15.5\text{ m}^2/\text{g}$) prepared without corn straw biochar, with hydroxyl and carboxyl groups increased significantly on the surface of G3.0BC10. When the solution pH was 5~7 and G3.0BC10 dosage was 1 g/L, the Pb^{2+} removal rate of 100 mL lead nitrate with a mass concentration of 500 mg/L

收稿日期: 2024-11-02; 定用日期: 2025-01-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240831

基金项目: 国家自然科学基金项目(52368035)

作者简介: 董宴桥(1998—),男,硕士生, E-mail: 2287772818@qq.com。联系人: 刘俊芳(1975—),女,副教授, E-mail: 18647964316@163.com。

reached >99%. The adsorption of Pb^{2+} by G3.0BC10 was a monolayer adsorption process dominated by physical adsorption, which was more in line with the pseudo-second-order kinetic model ($R^2=0.9354$) and Langmuir isotherm adsorption model, with the saturated adsorption capacity of 943.217 mg/g. The presence of Cu^{2+} and Zn^{2+} reduced, while the presence of phenol slightly increased the adsorption capacity of G3.0BC10 for Pb^{2+} . After 6 cycles, the removal rate of Pb^{2+} by G3.0BC10 decreased from 99.9% to 80.0%. The adsorption mechanism included complexation, ion exchange and structural adsorption. The addition of biochar improved the pore structure of geopolymer, increased its specific surface area and provided abundant oxygen-containing functional groups.

Key words: geopolymers; biochar; adsorption properties; adsorption mechanism; water treatment technology

随着中国采矿业和制造业的飞速发展,大量重金属污染物被排放到环境中,污染了水体和土壤,严重危害着生态环境。 Pb^{2+} 是重金属污染中主要的污染物之一,其毒性大^[1-2],且具有生物积蓄性和难以降解的特点^[3]。因此,寻找一种能有效处理重金属铅污染物的方法尤为迫切。

重金属铅的处理方法包括沉淀法、化学法、膜分离法、吸附法等^[4],其中,吸附法具有去除率高、便于操作等优势,是处理重金属铅的主要方法。吸附法中常用的吸附剂为生物炭、活性炭等炭类吸附剂。生物炭(BC)比表面积大且具有丰富的官能团,因此拥有较好的吸附性能。例如:热解温度 650 °C 制备的玉米秸秆生物炭对 Pb^{2+} 的最大理论吸附量可达 149.98 mg/g^[5];热解温度 900 °C 制备的椰壳生物炭对 Pb^{2+} 的最大理论吸附量可达 294 mg/g^[6]。但生物炭作为吸附剂,在使用过程中容易坍塌,导致孔隙堵塞,降低吸附能力。

地质聚合物是含晶体相和非晶体相的无定形三维网络凝胶体,是由硅铝酸盐矿物在化学激发剂作用下生成的,具有强度高、耐久性好、原料来源广泛、低碳环保等优点^[7]。地质聚合物用作吸附材料,对重金属、有机污染物也有良好的去除效果。刘佩莹等^[8]以偏高岭土、改性水玻璃为原材料制备地质聚合物,用于吸附亚甲基蓝时发现,偏高岭土地质聚合物对亚甲基蓝的吸附基本符合 Langmuir 等温吸附模型和拟二级动力学模型,在循环利用 5 次后对亚甲基蓝的去除率仍达到 85%以上。陆艳等^[9]以铜渣为原料、NaOH 和水玻璃为碱激发剂,制备了铜渣铁基类沸石地质聚合物($\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$),并测定其对 Pb^{2+} 的吸附性能,结果表明, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 Pb^{2+} 的吸附符合 Langmuir 模型,理论吸附量为 555 mg/g。但地质聚合物作为吸附剂,传质效率低,吸附时间长^[10]。

本文拟以矿渣和玉米秸秆生物炭为原料、NaOH 为激发剂,制备地质聚合物-生物炭复合材料,探究其对重金属铅的吸附性能和吸附机制,以期对重金属处理用绿色环保、吸附性能更强的吸附材料的制备提供思路。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

矿渣(主要成分为氧化钙、二氧化硅和三氧化二铝,质量分数分别为 41.57%、30.08%和 15.55%),河南远恒环保工程有限公司;二氧化硅(质量分数 99.5%,含少量铝、铁、钙,钠等金属),河南铭海环保科技有限公司;玉米秸秆生物炭(主要元素为 C、N、S、H、O,质量分数分别为 77.300%、2.790%、3.416%、1.108%和 9.770%),河南立泽环保科技有限公司。

NaOH、硝酸铅 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]、三水合硝酸铜 [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]、六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$),AR,天津市风船化学试剂科技有限公司;浓盐酸(质量分数 37%),AR,广东鑫铨远科技有限公司。

PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;JQR-I-20 型超纯水机,四川优普超纯科技有限公司;TU-1901 型紫外-可见光分光光度计(UV-Vis),上海元析仪器有限公司;AA-6880 型火焰原子吸收分光光度计,日本 Shimadzu 公司;ASAP 2020 型全自动比表面与孔隙度分析仪(BET),美国 Micromeritics 公司;Vario MACRO cube CHNS/O 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;SU-8100 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;Ultma IV 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司。

1.2 方法

称取 300 g 矿渣,加入 50 g 二氧化硅,保持硅铝比(即 SiO_2 与 Al_2O_3 的质量比)为 3.0^[11],再加入占矿渣总质量 10%的玉米秸秆生物炭,装入搅拌机,将三者混合并充分搅拌均匀。然后按照水固比(即每 g 矿渣加入去离子水的体积量, mL : g)为 0.35 : 1,NaOH 掺量为矿渣质量的 6%,将 18 g NaOH 溶于 105 mL 去离子水中,倒入搅拌机中继续搅拌 5 min,得到均匀的料浆。将料浆倾入三联模具(40 mm×

40 mm×40 mm) 中, 在振动台上振动, 排出试件内部的空气, 静置 24 h 后拆模。最后, 放入标准养护室养护至规定龄期。将试件破碎后, 过 0.074 mm 筛, 即得地质聚合物-生物炭吸附剂, 其硅铝比为 3.0, 生物炭掺量为矿渣质量的 10%^[12], 记为 G3.0BC10。

按照 G3.0BC10 的制备方法和步骤, 不加入玉米秸秆生物炭, 制得地质聚合物, 记为 G3.0。

1.3 表征与测试

SEM 测试: 将样品喷金后, 采用低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV, 工作距离 10 mm, 对生物炭、G3.0、G3.0BC10 的微观形貌进行观察。FTIR 测试: 用 KBr 压片法测试生物炭、G3.0、G3.0BC10 所含基团种类, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。XRD 测试: 扫描角度 10°~80°, 步长为 0.02°, 扫描速率为 2 (°)/min, 测试 G3.0、G3.0BC10 晶体结构及组成。利用 BET 法测试生物炭、G3.0、G3.0BC10 的比表面积。

1.4 吸附实验

首先, 称取一定量 (m_0 , g) 吸附剂, 加入到 200 mL 锥形瓶中, 再加入 100 mL (V_0) 初始质量浓度为 500 mg/L (ρ_0) 的硝酸铅溶液, 用浓度为 0.1 mol/L NaOH 溶液和盐酸调节硝酸铅溶液至一定 pH。然后, 将锥形瓶放置在气浴恒温箱中, 25 °C 下以 120 r/min 振荡 24 h, 使用 0.22 μm 有机滤膜过滤, 收集上清液, 用火焰原子吸收分光光度计测定上清液在 283.3 nm 处的吸光度 (A), 根据标准曲线方程 $A=0.011765-0.00382\rho$ ($R^2=0.999$), 得到上清液中 Pb²⁺ 的质量浓度 (ρ_e , mg/L)。根据式 (1) 和 (2) 计算平衡吸附量 (q_e , mg/g) 和去除率 (η , %)。

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) \times V_0 / (1000m_0) \quad (1)$$

$$\eta / \% = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100 \quad (2)$$

1.5 单因素实验

1.5.1 溶液 pH 的影响

采用 1.4 节的吸附实验, 吸附剂样品为 G3.0 和 G3.0BC10, 投加质量浓度 (即投加量) 为 1.0 g/L, 调节溶液 pH (分别为 2、3、4、5、6、7), 考察溶液 pH 对吸附剂平衡吸附量和去除率的影响。

1.5.2 吸附剂投加量的影响

采用 1.4 节的吸附实验, 吸附剂样品为 G3.0 和 G3.0BC10, 调节溶液 pH=5, 考察吸附剂投加量 (0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 g/L) 对吸附剂平衡吸附量和去除率的影响。

1.6 吸附动力学实验

采用 1.4 节的吸附实验, 吸附剂分别为 G3.0 和 G3.0BC10, 投加量 1.0 g/L, 溶液 pH=5, 锥形瓶放置气浴恒温箱中 25 °C 下振荡, 分别在 10、20、40、

60、90、120、180、240 min 取样, 测定吸附剂平衡吸附量。用拟一级动力学模型 [式 (3)] 和拟二级动力学模型 [式 (4)] 模拟 G3.0 和 G3.0BC10 吸附 Pb²⁺ 的过程。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时的吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; t 为吸附反应时间, min; k_1 为拟一级动力学方程的反应速率常数, min⁻¹; k_2 为拟二级动力学方程的反应速率常数, mg/(g·min)。

1.7 吸附等温线实验

采用 1.4 节的吸附实验, 吸附剂分别为 G3.0 和 G3.0BC10, 投加量 1.0 g/L, 分别加入 100 mL 初始质量浓度为 50、100、200、300、400、600、700、800 和 1000 mg/L 的硝酸铅溶液, 溶液 pH=5, 锥形瓶放置气浴恒温箱中 25 °C 下以 120 r/min 振荡 24 h, 取样, 测定吸附剂的平衡吸附量。用 Langmuir 等温线模型 [式 (5)] 和 Freundlich 等温线模型 [式 (6)] 对吸附 Pb²⁺ 的过程进行拟合。

$$q_e = q_m K_L \rho_e / (1 + K_L \rho_e) \quad (5)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附剂平衡吸附量, mg/g; q_m 为吸附剂饱和吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时污染物的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 平衡常数, L/mg; K_F 是 Freundlich 平衡常数, (mg/g)(L/mg)^{1/n}; n 为 Freundlich 无量纲常数。

1.8 竞争吸附实验

采用 1.4 节的吸附实验, 吸附剂分别为 G3.0 和 G3.0BC10, 投加量 1.0 g/L, 加入 100 mL 质量浓度均为 500 mg/L 的硝酸铅、苯酚混合溶液 (或硝酸铅、硝酸铜、硝酸锌混合溶液), 溶液 pH=5。锥形瓶放置在气浴恒温箱中 25 °C 下以 120 r/min 振荡 24 h, 取样, 测定吸附剂的平衡吸附量。

1.9 循环使用性能实验

按 1.4 节进行吸附实验, 结束后, 将溶液经 4000 r/min 离心 20 min, 使用 0.22 μm 滤膜过滤, 将得到的固体于 70 °C 下烘干 8 h 后得到吸附剂, 用浓度为 0.5 mol/L 的盐酸对吸附剂进行解吸, 并用去离子水洗涤至中性、在 70 °C 下烘干 8 h 后, 再次进行吸附实验, 测试吸附剂的循环使用性能。重复上述吸附/解吸过程 6 次。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果分析

2.1.1 pH 的影响

图 1 为溶液 pH 对 G3.0BC10、G3.0 的 Pb²⁺ 吸附性能的影响。

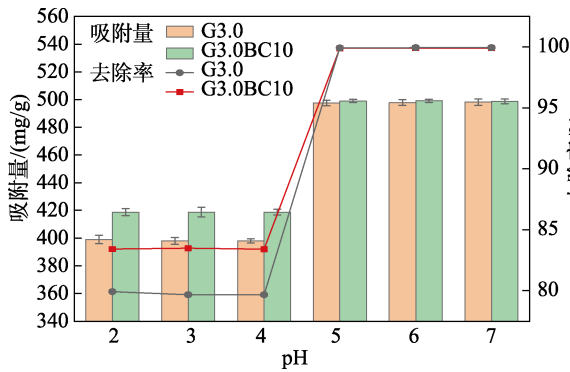


图 1 溶液 pH 对 G3.0BC10、G3.0 的 Pb²⁺ 吸附性能的影响
Fig. 1 Effect of solution pH on Pb²⁺ adsorption properties by G3.0BC10 and G3.0

从图 1 可以看出,溶液 pH 对 G3.0BC10 和 G3.0 的吸附性能有影响。当 pH=5~7 时, G3.0BC10 和 G3.0 对 Pb²⁺ 的吸附量均约为 500 mg/g, 去除率达 99% 以上, 且两者的 Pb²⁺ 吸附性能非常接近; 当 pH=2~4 时, G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附量约为 420 mg/g, 去除率达 83% 以上, 而 G3.0 对 Pb²⁺ 的吸附量约为 400 mg/g, 去除率达 79% 以上, 其 Pb²⁺ 吸附性能低于 G3.0BC10。当 pH 较低 (2~4) 时吸附量低, 一方面是因为, 溶液中存在大量 H⁺ 与 Pb²⁺ 竞争吸附点位, 不利于 Pb²⁺ 的吸附^[13]; 另一方面是因为, 酸性环境中地质聚合物单元的负电荷被 H⁺ 平衡, 对 Pb²⁺ 吸附量小。因此, 选择 pH=5 进行后续吸附实验。

2.1.2 吸附剂投加量的影响

图 2 为 G3.0BC10、G3.0 加投量对其 Pb²⁺ 吸附性能的影响。

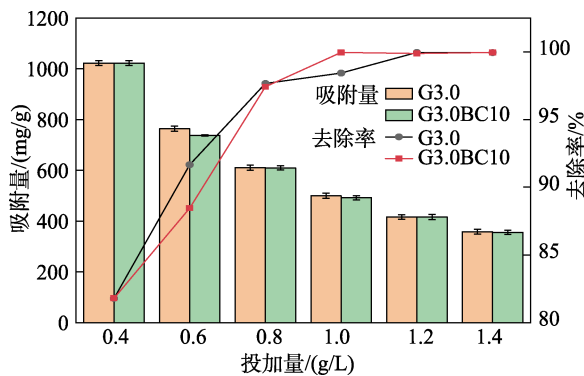


图 2 G3.0BC10、G3.0 投加量对其 Pb²⁺ 吸附性能的影响
Fig. 2 Effect of G3.0BC10 and G3.0 dosage on Pb²⁺ adsorption properties by G3.0BC10 and G3.0

从图 2 可以看出, 随着投加量 (0.4~1.0 g/L) 的增加, G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的去除率显著增加; 当投加量为 1.0 g/L 时, G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的去除率最高, 为 99.9%; 继续增加投加量 (1.2、1.4 g/L), G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的去除率趋于平缓, 而吸附量随着投加量的增加逐渐降低。这是因为,

G3.0BC10 对溶液中 Pb²⁺ 的吸附在达到饱和吸附之前, 硝酸铅溶液初始质量浓度不变的条件下, 吸附剂投加量越多, 对溶液中 Pb²⁺ 吸附存在的竞争吸附越激烈, 导致吸附量持续减小。因此, 后续实验中选择 G3.0BC10 投加量为 1.0 g/L。

2.2 吸附动力学分析

图 3 为 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附动力学模型拟合曲线。

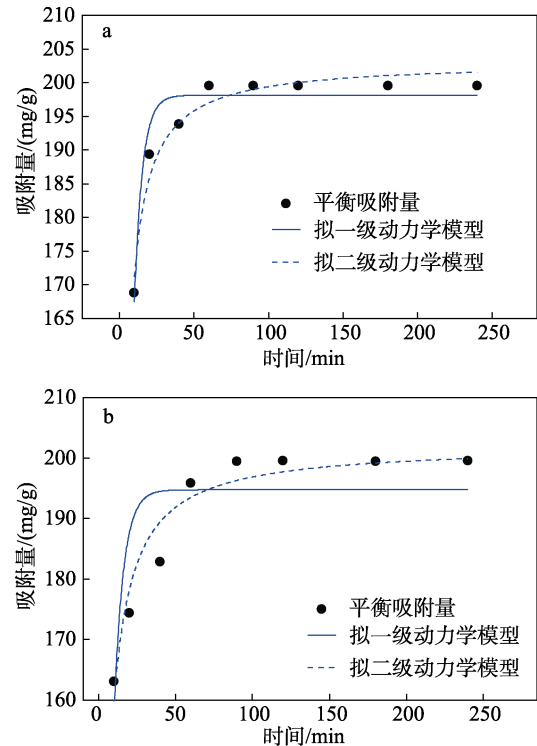


图 3 G3.0 (a)、G3.0BC10 (b) 对 Pb²⁺ 的动力学吸附模型拟合曲线
Fig. 3 Kinetic adsorption model fitting curves of Pb²⁺ on G3.0 (a) and G3.0BC10 (b)

从图 3 可以看出, G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附在 50 min 前吸附速率较快, 吸附量显著增加, 50 min 后, 两者吸附速率放缓, 处于慢速吸附阶段, 直至对 Pb²⁺ 的吸附量达到饱和。这是因为, 反应初期, 材料吸附点位充足, 并且溶液中 Pb²⁺ 质量浓度较大。随着吸附过程的进行, 材料吸附点位被占据, Pb²⁺ 质量浓度降低, 导致吸附速率放缓。采用拟一级动力学模型拟合的 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附曲线相关系数 (R²) 分别为 0.9435 和 0.6921, 而采用拟二级动力学模型拟合的 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附曲线 R² 分别为 0.9604 和 0.9354 (表 1), 表明拟二级动力学模型能更好地描述 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附过程, 此过程以物理吸附为主, 是一个先在材料表面快速吸附, 然后逐渐达到吸附平衡的过程。

表 1 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的动力学吸附模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of kinetic adsorption model of Pb²⁺ adsorption properties on G3.0BC10 and G3.0

材料	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	q _e / (mg/g)	k ₁ /min ⁻¹	R ²	q _e / (mg/g)	k ₂ /[mg/(g·min)]	R ²
G3.0	198.123	0.187	0.9435	203.128	0.003	0.9604
G3.0BC10	194.730	0.166	0.6921	202.102	0.002	0.9354

表 2 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺等温吸附模型拟合参数
Table 2 Fitting parameters of isothermal adsorption model of Pb²⁺ on G3.0 and G3.0BC10

材料	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	K _L / (L/mg)	q _m / (mg/g)	R ²	n	K _F / [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	R ²
G3.0	0.062	694.499	0.8976	3.012	123.170	0.8665
G3.0BC10	0.023	943.217	0.9804	1.965	87.674	0.9799

2.3 吸附等温线分析

图 4 为 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的等温吸附模型拟合线。

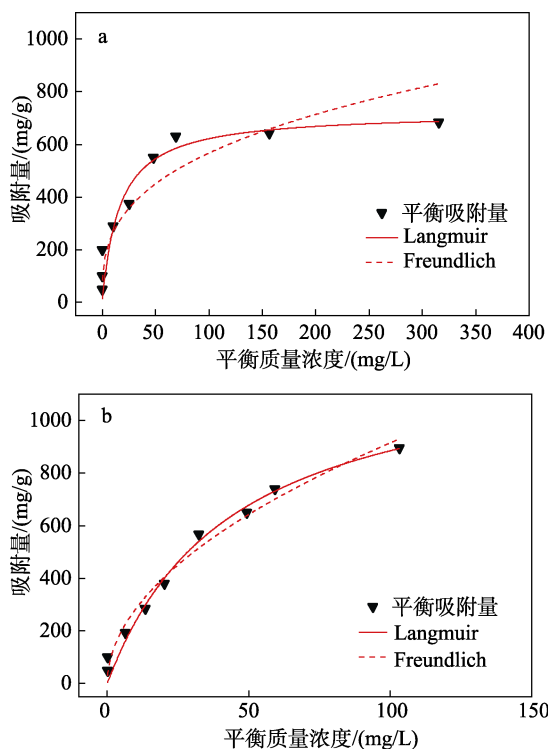


图 4 G3.0 (a)、G3.0BC10 (b) 对 Pb²⁺的等温吸附模型拟合线

Fig. 4 Fitting curves of isothermal adsorption model of Pb²⁺ on G3.0 (a) and G3.0BC10 (b)

从图 4 可以看出, G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附过程中, 当 Pb²⁺初始质量浓度较低时, 吸附量较低; 随着 Pb²⁺初始质量浓度不断升高, G3.0、G3.0BC10 吸附材料表面的吸附点位被充分利用, 更多 Pb²⁺被吸附, 吸附量上升, 直至达到饱和和吸附量 (q_m)。从 Langmuir 模型可以看出, G3.0BC10 的饱和和吸附量 (943.217 mg/g) 明显高于 G3.0 (694.499 mg/g) (表 2)。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均可以很好地描述 G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附过程, 两者的相关系数 (R²) 分别为 0.9804 和 0.9799, 相差不大。表明 G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附主要为单分子层吸附^[14]。

表 3 为 G3.0BC10 和已报道的不同类型地质聚合物吸附剂对 Pb²⁺的吸附性能对比。可以看出, 地质聚合物-生物炭复合吸附剂 G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附性能较单一地质聚合物提升较大。

表 3 不同类型地质聚合物对 Pb²⁺的吸附性能
Table 3 Adsorption properties of different types of geopolymers for Pb²⁺

原料	激发剂	最大理论吸附量/(mg/g)	参考文献
粉煤灰	NaOH	134.95	[15]
粉煤灰、钢渣、偏高岭土、过氧化氢(发泡剂)	水玻璃	59.31	[16]
生物燃料灰	NaOH	185.62	[17]
偏高岭土	NaOH+水玻璃	312.50	[18]
生物质电厂灰	NaOH	279.48	[19]
浮选尾煤	NaOH	240.32	[20]
循环流化床粉煤灰	NaOH+水玻璃	106.95	[21]
矿渣、生物炭	NaOH	943.217	本文

2.4 竞争吸附实验结果分析

图 5 为金属离子 (Cu²⁺、Zn²⁺) 和有机物 (苯酚) 对 G3.0BC10、G3.0 的 Pb²⁺吸附性能的影响。

当污染体系中存在其他重金属离子时, 离子间存在竞争吸附^[22]。从图 5 可以看出, 只有 Pb²⁺存在时, G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附量分别为 497.076、497.014 mg/g; 当 Cu²⁺、Zn²⁺存在时, G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附量分别降至 474.153、473.119 mg/g, 降低了 4.61%、4.81%。表明 Cu²⁺、Zn²⁺会与 Pb²⁺竞争吸附点位, 其存在会降低 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附量。但 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺仍具有良好的吸附性能, 这是因为, Pb²⁺与地质聚合物体系中 Ca²⁺、K⁺等金属阳离子半径接近, 离子交换过程更容易进行, 此外, Pb²⁺与 Cu²⁺、Zn²⁺相比, 离子半径更小, 更容易进入吸附剂材料内部孔隙结构。

对废水的处理还需考虑共存有机物的影响。从图 5 还可以看出, 苯酚的共存会略微增加 G3.0、G3.0BC10 对 Pb²⁺的吸附量(497.497、497.787 mg/g), 分别提高了 0.08%、0.16%。这可能是因为, 苯酚在溶液中与 G3.0、G3.0BC10 表面的羟基发生反应,

小部分解离与带电金属离子相互作用,形成有机体-重金属复合物^[23]。

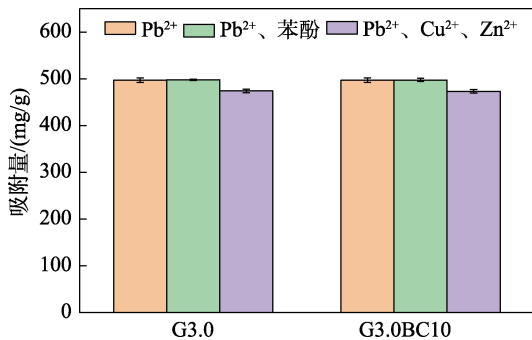


图 5 金属离子 (Cu²⁺、Zn²⁺) 和有机物 (苯酚) 对 G3.0BC10、G3.0 的 Pb²⁺ 吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of metal ions (Cu²⁺, Zn²⁺) and organic matter (phenol) on the adsorption of Pb²⁺ by G3.0BC10 and G3.0

2.5 循环使用性能分析

图 6 为 G3.0BC10 进行再生实验后对 Pb²⁺ 的吸附量和去除率。从图 6 可以看出,经历 6 次循环使用,G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的去除率从 99.9% 降至 80.0%,表明 G3.0BC10 对 Pb²⁺ 的吸附效果稳定,具有良好的循环使用性能。吸附性能有所下降的原因可能是,在使用盐酸解吸过程中,未能全部解离 Pb²⁺,部分 Pb²⁺ 占据吸附点位,使 G3.0BC10 吸附点位数量减少,导致其吸附性能下降。

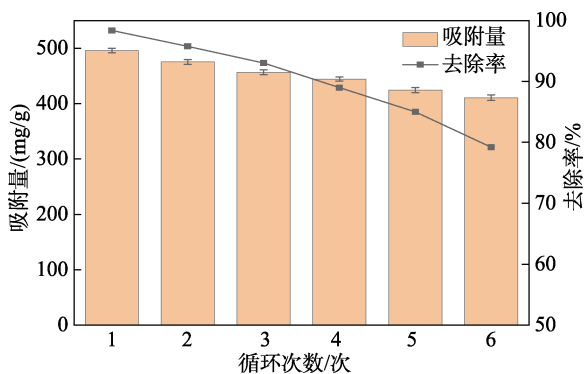


图 6 G3.0BC10 的循环使用性能

Fig. 6 Recycling performance of G3.0BC10

2.6 吸附机制分析

2.6.1 XRD 表征

图 7 为 G3.0、G3.0BC10 的 XRD 谱图。

从图 7 可以看出,在 2θ=25° 处对应 SiO₂ 特征峰,在 2θ=29° 处对应 C—S—H 凝胶特征峰,说明矿渣在碱激发剂作用下进行水化反应与聚合反应,生成 C—S—H 凝胶。G3.0BC10 存在 G3.0 不含有的 C 物质 (图 7),表明在掺入玉米秸秆生物炭之后,地质聚合物的凝胶相对生物炭存在胶结和固定作用。另外,G3.0BC10 与 G3.0 相比,C—S—H 凝胶相衍射

峰强度明显提高,说明有更多的 C—S—H 凝胶生成。这是因为,生物炭含有的羟基、羧基官能团可以与矿渣表面活性位点发生反应,改变矿渣的表面性质,使其更容易与碱激发剂反应。此外,生物炭中的 K⁺、Na⁺ 会消耗矿渣解聚生成的硅铝四面体,加速其解聚过程,增加 C—S—H 凝胶数量^[24]。结果表明,在 G3.0BC10 中矿渣地质聚合物与生物炭存在协同作用。

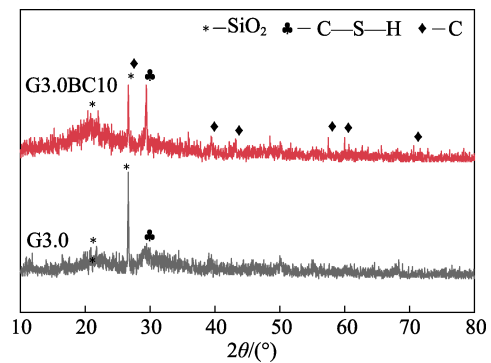


图 7 G3.0、G3.0BC10 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of G3.0 and G3.0BC10

2.6.2 SEM 和 BET 表征

图 8 为玉米秸秆生物炭、G3.0、G3.0BC10 的 SEM 图。

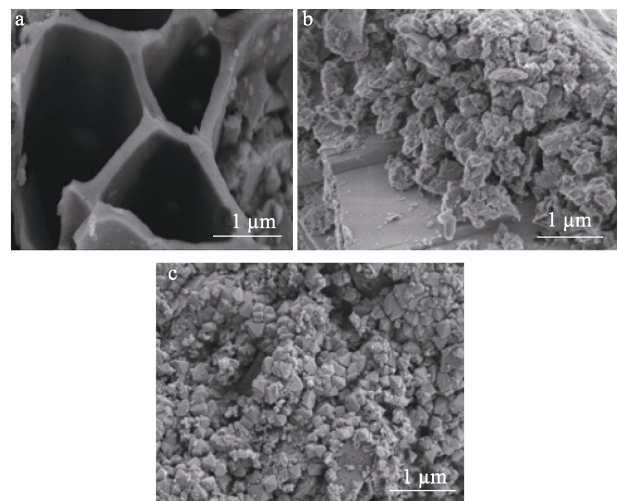


图 8 玉米秸秆生物炭 (a)、G3.0 (b)、G3.0BC10 (c) 的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of corn stalk biochar (a), G3.0 (b), G3.0BC10 (c)

从图 8 可以看出,玉米秸秆生物炭疏松多孔,拥有较大的比表面积和良好的孔隙结构 (图 8a); G3.0 表面粗糙,团块状的凝胶堆叠成密实整体 (图 8b); G3.0BC10 结构疏松,孔隙增多 (图 8c)。经测定,G3.0BC10 的比表面积 (55.6 m²/g) 较 G3.0 (15.5 m²/g) 增加了 258.7%。

2.6.3 FTIR 分析

图 9 为玉米秸秆生物炭、G3.0、G3.0BC10 的 FTIR 谱图。

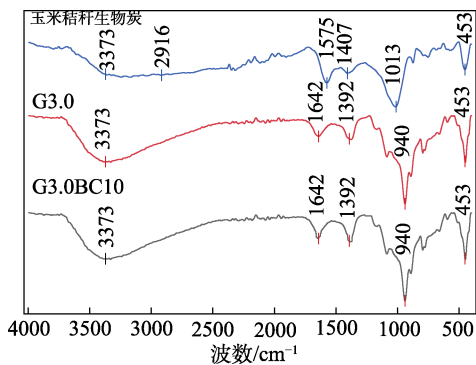


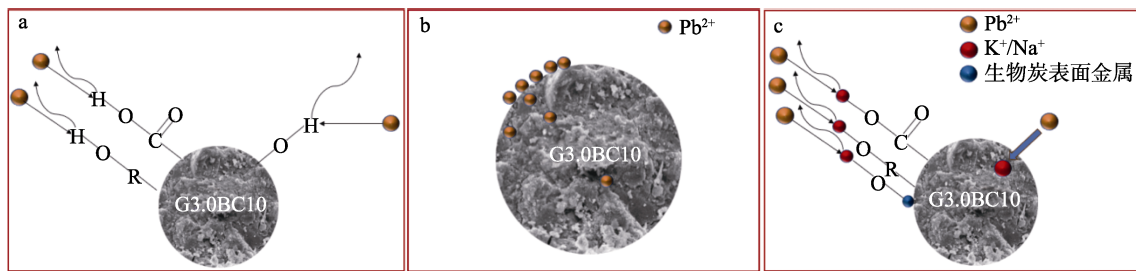
图 9 玉米秸秆生物炭、G3.0、G3.0BC10 的 FTIR 谱图
Fig. 9 FTIR spectra of corn stalk biochar, G3.0, G3.0BC10

从图 9 可以看出, 玉米秸秆生物炭的 FTIR 谱图中, 2916 cm^{-1} 处峰对应 C—H 的对称伸缩振动; 1575 、 453 cm^{-1} 处峰对应—C=O 键的非对称伸缩振

动; 1407 cm^{-1} 处峰对应 O—H 的非对称伸缩振动; 1013 cm^{-1} 处峰对应 C—O(H) 键的对称伸缩振动; 874 cm^{-1} 处峰对应=C—H 键的非对称伸缩振动。由此可以推断, 玉米秸秆生物炭富含羟基、羰基等多种含氧官能团。G3.0 的 FTIR 谱图中, 3373 、 1642 cm^{-1} 处峰为—OH 和 H—O—H 的伸缩振动和弯曲振动^[25]; 453 cm^{-1} 处峰归属于 Si—O—Si 的面内弯曲振动。G3.0BC10 的 FTIR 谱图中, 1392 cm^{-1} 处峰归属于羟基引起的一OH 弯曲振动, 并得到增强; 1642 cm^{-1} 处峰归属于羧基引起的 C=O 键的弯曲振动, 同样得到增强。结果表明, 掺入生物炭后, 为 G3.0BC10 提供了更多的羟基、羧基等官能团。

2.6.4 吸附机制

根据 G3.0、G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附实验及动力学和等温线模型分析, 结合表征结果, 推测 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附机制为生物炭提供的官能团的络合作用、C—S—H 凝胶的孔隙吸附及表面吸附作用以及地质聚合物聚合过程中的离子交换作用(图 10)。



a—络合作用; b—表面吸附及孔隙充填作用; c—离子交换作用

图 10 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附机制示意图

Fig. 10 Schematic diagram of adsorption mechanism of G3.0BC10 for Pb^{2+}

络合作用: 生物炭掺入后, 为 G3.0BC10 提供了丰富的官能团, 羟基、羧基等可以与铅离子发生络合反应, 加强对 Pb^{2+} 的吸附(图 10a)。表面吸附及孔隙充填作用: 生物炭的掺入增加了 G3.0BC10 的比表面积, 提供了更多吸附 Pb^{2+} 的吸附点位。矿渣经碱激发形成的地质聚合物中含有大量 C—S—H 凝胶, 可对 Pb^{2+} 实现吸附, 吸附作用力来自氢键和范德华力^[26], 主要为结构吸附作用(图 10b)。离子交换作用: 地质聚合物的基本单元为铝氧四面体和硅氧四面体, 即 $[AlO_4]^{5-}$ 和 $[SiO_4]^{4-}$ 。材料中自由移动的 Na^+ 和硅氧四面体、铝氧四面体结合以平衡负电荷, 但其结合力较弱, 易与 Pb^{2+} 发生离子交换作用, Pb^{2+} 替代 Na^+ 被固定到由硅氧四面体、铝氧四面体所形成的三维空腔结构中^[27-28], 发生化学吸附作用, 实现 Pb^{2+} 的去除(图 10c)。

3 结论

(1) 硅铝比为 3.0、玉米秸秆生物炭加入量为矿

渣质量的 10% 制备的 G3.0BC10 比表面积 ($55.6\text{ m}^2/\text{g}$) 较 G3.0 ($15.5\text{ m}^2/\text{g}$) 增加了 258.7%, 所含羟基、羧基等官能团数量明显增多。

(2) 当溶液 pH=5、G3.0BC10 投加量为 1.0 g/L 时, 其对 100 mL 初始质量浓度为 500 mg/L 的硝酸铅的 Pb^{2+} 去除率为 99.9%。

(3) G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附是以物理吸附为主的单分子层吸附过程, 更符合拟二级动力学模型 ($R^2=0.9354$); Langmuir 等温吸附模型拟合的最大吸附量为 943.217 mg/g 。

(4) 金属离子 (Cu^{2+} 、 Zn^{2+}) 的存在会降低 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 吸附量; 有机物 (苯酚) 的存在会稍微提高 G3.0BC10 对 Pb^{2+} 吸附量。

(5) G3.0BC10 对 Pb^{2+} 的吸附机制包括络合作用、离子交换作用、表面吸附及孔隙充填作用三方面。

参考文献:

- [1] LIU J X (刘佳祥), TAO W Q (陶文铨), WU Z G (吴志根), *et al.* Adsorption and diffusion of phenol in porous metal-organic

- frameworks[J]. Journal of Engineering Thermophysics (工程热物理学报), 2023, 44(12): 3387-3392.
- [2] SUN N Y (孙宁妍), QIU H Y (邱海燕), LAN G H (兰贵红), *et al.* Adsorption performance of Pb^{2+} by magnetichydroxyapatite modified boron nitride[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 725-733.
- [3] DIAO Z H, DONG F X, YAN L, *et al.* A new insight on enhanced $Pb(II)$ removal by sludge biochar catalyst coupling with ultrasound irradiation and its synergism with phenol removal[J]. Chemosphere, 2021, 263: 128287.
- [4] XIE Y Y (谢圆圆), WEI D P (韦冬萍), HAN Y C (韩要丛), *et al.* Adsorption properties of activated carbon-geopolymer composite microspheres for dyes[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition (广西大学学报: 自然科学版), 2022, 47(6): 1670-1681.
- [5] WANG Z, GENG C X, BIAN Y, *et al.* Effect of oxidative aging of biochar on relative distribution of competitive adsorption mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} [J]. Scientific Reports, 2022, 12: 11308.
- [6] SU X Y, CHEN Y, LI Y F, *et al.* Enhanced adsorption of aqueous $Pb(II)$ and $Cu(II)$ by biochar loaded with layered double hydroxide: Crucial role of mineral precipitation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 357: 119083.
- [7] TONG G Q (童国庆), ZHANG W Y (张吾渝), GAO Y T (高义婷), *et al.* Mechanical properties and micromechanism of alkali-activated fly ash geopolymer[J]. Materials Reports (材料导报), 2022, 36(4): 129-134.
- [8] LIU P Y (刘佩莹), GE Y Y (葛圆圆), LI Z L (李志礼), *et al.* Preparation of geopolymer microspheres and its adsorption for dye[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(8): 1694-1702.
- [9] LU Y (陆艳), LUO Z Q (罗中秋), ZHOU X T (周新涛), *et al.* Adsorption properties and mechanism of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by iron base zeolite-like geopolymer derived from cop[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(12): 2739-2751.
- [10] ZHU Y F, JI S G, LIANG W X, *et al.* A low-cost and eco-friendly powder catalyst: Iron and copper nanoparticles supported on biochar/geopolymer for activating potassium peroxymonosulfate to degrade naphthalene in water and soil[J]. Chemosphere, 2022, 303 (Part 2): 135185.
- [11] SONG X Y (宋向阳). Experimental study on solidification/stabilization of heavy metals and organic matter in composite contaminated soil[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology (内蒙古工业大学), 2022.
- [12] GAO Q (高绮). Experimental study on solidification and stabilization of composite contaminated soil with alkali-activated slag cementitious material[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology (内蒙古工业大学), 2023.
- [13] YU Z F, SONG W F, LI J F, *et al.* Improved simultaneous adsorption of $Cu(II)$ and $Cr(VI)$ of organic modified metakaolin-based geopolymer[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(3): 4811-4823.
- [14] ZENG H H (曾会会), YI G Y (仪桂云), XING B L (邢宝林), *et al.* Facile synthesis of SiO_2/RGO composite for the adsorption of Rhodamine B[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2018, 37(3): 1084-1091.
- [15] AL-ZBOON K, AL-HARAHSEH M S, HANI F B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188(1/2/3): 414-421.
- [16] LU M, CHEN Y C, CHEN S, *et al.* Potentiality of the porous geopolymer sphere in adsorption of $Pb(II)$ from aqueous solutions: Behaviors and mechanisms[J]. Ceramics International, 2023, 49(1): 698-706.
- [17] WAN J M, ZHANG F W, HAN Z T, *et al.* Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by biofuel ash-based geopolymer synthesized by one-step hydrothermal method[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(8): 103234.
- [18] DING P F, SONG W F, WANG C, *et al.* Adsorption of $Cu(II)$ and $Pb(II)$ from aqueous solutions onto a metakaolin-based geopolymer[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 158: 164-173.
- [19] WAN J M (万敬敏), ZHANG F W (张发旺), HAN Z T (韩占涛), *et al.* Adsorption of heavy metal ions on alkali-melting and hydrothermal modified biofuel ash[J]. Environmental Engineering (环境工程), 2022, 40(9): 108-117.
- [20] LI Y T (李雅涛), FAN Y P (樊玉萍), DONG X S (董宪姝), *et al.* Preparation of geopolymer based on tail coal by thermal activationalkali activation and its adsorption on $Pb(II)$ [J]. Coal Science and Technology (煤炭科学技术), 2022, 50(8): 277-284.
- [21] LU G (逯改), QIU R F (邱瑞芳), LI D (李达), *et al.* A survey study on the impact of Bailing River wetland on the healthy rural human settlement environment[J]. Shanxi Architecture (山西建筑), 2024, 50(10): 23-27, 32.
- [22] LIN W X (林伟雄), ZHOU J L (周佳丽), SUN S Y (孙水裕), *et al.* Competitive adsorption of $Pb(II)$ and $Cd(II)$ by Mg/Fe bimetallic oxide-loaded sludge-derived biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 2024, 44(6): 44-50.
- [23] FAUR-BRASQUET C, KADIRVELU K, CLOIREC L P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: Adsorption competition with organic matter[J]. Carbon, 2002, 40(13): 2387-2392.
- [24] HUANG J Q (黄嘉琦), GE Y Y (葛圆圆), LI Z L (李志礼), *et al.* Preparation of biochar/geopolymer composite film and its removal of tetracycline[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2022, 41(1): 427-434.
- [25] FABBRIO B, GUALTIERI S, LEONARDI C. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin[J]. Applied Clay Science, 2013, 73(1): 2-10.
- [26] AHMET G, ERTAN A, ISMAIL T. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1/2): 362-71.
- [27] LU G (逯改). Design, preparation and adsorption properties of porous geopolymer materials[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2023.
- [28] PATIL P, GAUTHAM J P, RAMACHANDRA M V, *et al.* A review on interaction of phenolic pollutant with other pollutants in the binary adsorption system[J]. Desalination and Water Treatment, 2023, 285: 213-241.