

铜渣铁基类沸石地质聚合物吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 性能及机理

陆 艳, 罗中秋*, 周新涛, 赵晓腾, 兰 雄

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 以铜渣为原料, 在 NaOH 和工业水玻璃活化条件下制备了铜渣铁基类沸石地质聚合物 ($F_3O_4@GM$), 并将其用于 3 种重金属离子 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附。考察了溶液 pH、吸附剂投加量和初始质量浓度对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附性能的影响; 分析了吸附动力学、吸附等温线和热力学; 采用 XRD、FTIR、SEM、BET、XPS 对 $F_3O_4@GM$ 的吸附机理进行了探讨。结果表明, $F_3O_4@GM$ 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附符合 Langmuir 模型, 最大理论吸附容量分别为 555、489、125 mg/g; 吸附过程符合拟二级动力学模型。 $F_3O_4@GM$ 大的比表面积提高了材料的吸附性能, 吸附机理主要为离子交换、静电吸引、表面络合和孔隙沉积作用。 $F_3O_4@GM$ 为重金属污染处理提供了一种价格低廉、制备方便的选择, 同时实现了铜渣资源化和无害化处理, 具有良好的经济效益和环境效应。

关键词: 铜渣; 类沸石; 地质聚合物; 吸附; 重金属; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2739-13

Adsorption properties and mechanism of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by iron base zeolite-like geopolymer derived from copper slag

LU Yan, LUO Zhongqiu*, ZHOU Xintao, ZHAO Xiaoteng, LAN Xiong

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: Copper slag-based magnetic zeolite-like geopolymer ($F_3O_4@GM$) was prepared using copper slag as raw material, NaOH and industrial sodium silicate as alkaline activator, and then used for the removal of heavy metal ions Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} . The effects of initial pH of solution, dosage and initial mass concentration of adsorbent on the adsorption performance were investigated, followed by analysis on the adsorption kinetics, adsorption isotherm and thermodynamics. Moreover, the adsorption mechanism was explored by XRD, FTIR, SEM, BET and XPS. The results showed that the adsorption behavior of $F_3O_4@GM$ for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} followed the Langmuir model with the corresponding maximum theoretical adsorption capacities of 555, 489 and 125 mg/g, respectively, while the adsorption process fitted the pseudo-second-order kinetic model. The excellent adsorption performance of $F_3O_4@GM$ was attributed to its large specific surface area. The adsorption mechanisms were associated with ion exchange, electrostatic attraction, surface complexation and pore sedimentation. $F_3O_4@GM$ can be used as an eco-friendly, desirable and economic adsorbent in the treatment of heavy metal polluted water, providing a cheap and convenient choice for the treatment of heavy metals pollution while realizing the recycling and harmless treatment of copper slag.

Key words: copper slag; zeolite-like; geopolymer; adsorption; heavy metals; water treatment technology

随着社会工业化进程快速发展, 环境污染问题特别是水污染问题日益严重, 对生态环境和人类健

康造成了危害^[1-4]。在金属冶炼、矿物开发、金属加工等生产过程中会产生大量重金属污染废水, 其中,

收稿日期: 2023-02-16; 定用日期: 2023-05-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230104

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目 (21866018); “云南省兴滇英才支持计划” 青年人才项目 (YNWR-QNBJ-2018-388、YNWR-QNBJ-2020-063)

作者简介: 陆 艳 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 18468071838@163.com。联系人: 罗中秋 (1987—), 女, 博士, 副教授, E-mail: luozhongq@126.com。

铅、铜、锌是工业废水中常见的几种金属元素^[5]。铜、铅、锌 3 种重金属均以阳离子形式 (Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+}) 稳定存在于废水中且难以降解和代谢, 易对人体中枢神经、肝脏、肾脏等器官造成危害^[6-7], 同时污染水体、土壤对生态系统造成破坏^[8-11]。由于重金属元素的高毒性及生物累积性使重金属污染治理受到广泛关注。

目前, 对水体重金属污染进行有效去除的方法主要有离子交换法^[12-13]、化学沉淀法^[14]、电解法、生物修复法^[15-16]、吸附法、膜分离法等^[19]。吸附法因其制备成本低、操作简单、吸附剂来源广泛、可再生等优点得到广泛利用^[20]。近年来, 有学者利用沸石材料的多孔性对重金属进行吸附处理, 但天然沸石吸附性能差, 吸附剂分离困难; 而改性沸石材料制备过程耗时较长, 制备成本高^[21-23]。因此, 提高沸石吸附能力、优化沸石制备方法是目前研究的重点。铜渣 (CS) 是冶炼铜合金过程中形成的固体废渣, 每生产 1 t 铜约产生 2.2 t 铜渣, 中国每年约产生 1500 万 t 以上铜渣^[24-25]。目前, 铜渣的资源化利用主要集中于有价金属回收、建筑材料掺合料等方面, 总体利用率较低, 大部分仍为堆存处理, 占用大量土地同时造成环境污染^[26]。铜渣中含有大量硅酸亚铁, 经碱活化后具有胶凝性质, 硅酸盐凝胶与沸石前体凝胶十分相似, 可作为类沸石材料代替沸石对重金属进行吸附处理; 此外, 铜渣中还含有大量磁铁矿, 制备产物具有磁性, 便于吸附剂的分离回收。

基于此, 本研究利用碱活化铜渣制备铁基类沸石地质聚合物作为吸附剂, 探讨其对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附性能及其影响因素。此研究将废水中的重金属去除, 扩大了沸石吸附体系, 提供了一种将废水中的重金属去除的简单、有效、便于回收的方法, 扩展了铜渣综合利用途径, 达到了以废治污的目的。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

铜渣, 取自云南某炼铜厂, 其化学组成见表 1。从表 1 可知, 铜渣主要由 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等组成, 其中 Fe_2O_3 质量分数为 55.72%, SiO_2 质量分数为 32.24%; 工业水玻璃, 广州穗欣化工有限公司, Na_2O 和 SiO_2 质量分数分别为 8.2%、26.0%, 模数 (SiO_2 与 Na_2O 物质的量比) 为 3.2; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 PbNO_3 、 ZnSO_4 , 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 作为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 来源; 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物、二甲酚

橙、 NaOH 、浓盐酸 (质量分数 38%) 等均为国产市售分析纯。

UV/V-16/18 型紫外-可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; Aglient 5110 型电感耦合等离子谱仪 (ICP), 美国 Aglient 科技公司; Ultma IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 ZEISS 公司; ASAP 2460 型比表面积与孔隙度分析仪 (BET), 美国 Micromeritics 仪器公司; 7404 型磁滞回线测试仪 (VSM), 美国 Lakeshore 公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

表 1 CS 主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of CS

组成	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3	MgO	其他
质量分数/%	55.72	32.24	5.17	2.20	2.53	1.26	0.88

1.2 铜渣铁基类沸石地质聚合物吸附剂制备

将铜渣用去离子水洗涤去除杂质后, 置于 60 °C 鼓风干燥箱中烘干至质量恒定, 取出研磨过 325 目筛, 得到铜渣粉末, 密封待用。称取 20 g 工业水玻璃, 加入 30.5 mL 浓度为 4 mol/L NaOH 溶液配制水玻璃模数 (SiO_2 与 Na_2O 物质的量比) 为 1 的碱液, 碱液中加入 10 g 铜渣, 80 °C 油浴加热搅拌反应 5 h 后转移至 80 °C 恒温水浴 3 h 得混合产物。将所得混合物以 8000 r/min 离心收集固体产物, 去离子洗涤至中性, 在 60 °C 下干燥 24 h 后得到铜渣铁基类沸石地质聚合物 ($\text{F}_3\text{O}_4\text{@GM}$)。

铜渣中含有少量铜、锌、铅、砷重金属, 为评价 $\text{F}_3\text{O}_4\text{@GM}$ 作为吸附剂在使用过程的安全性能, 借鉴 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》收集不同 pH 下 $\text{F}_3\text{O}_4\text{@GM}$ 的浸出液, 利用 ICP 测定浸出液中离子质量浓度, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 不同 pH 下重金属离子浸出质量浓度均较低, 远低于危险固废毒性浸出标准, 说明 $\text{F}_3\text{O}_4\text{@GM}$ 在吸附过程中本身重金属离子质量浓度浸出较低, 具有一定稳定性, 使用过程中无安全隐患。

表 2 $\text{F}_3\text{O}_4\text{@GM}$ 在不同 pH 下重金属浸出质量浓度
Table 2 Leaching mass concentration of heavy metals in $\text{F}_3\text{O}_4\text{@GM}$ at different pH

pH	$\rho(\text{As})/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{Cu})/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{Zn})/(\text{mg/L})$
1	0.03	0.15	0.29	0.75
3	0.05	0	0.20	0.15
5	0.05	0	0	0.13
6	0.06	0	0	0.09
9	0.05	0	0	0.08

1.3 吸附实验

分别将 3.9063 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、1.5999 g PbNO_3 、4.3983 g ZnSO_4 溶于 800 mL 去离子水中, 转移至 1 L 容量瓶中用去离子水定容、摇匀, 分别配制质量浓度为 1 g/L 重金属 M^{2+} ($\text{M}=\text{Cu}$ 、 Pb 、 Zn) 母液; 根据实验条件稀释为不同质量浓度 (10、25、50、75、100、150、200、250 mg/L)。分别取 50 mL 待处理 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液于锥形瓶中, 利用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节至实验所需 pH, 加入投加量为 0.10 g/L 吸附剂摇匀后放置于 120 r/min 的恒温振荡器振荡进行吸附实验。吸附至 480 min 采用 0.22 μm 滤膜进行过滤, 采用紫外-可见分光光度计测定吸光度, 并根据标准曲线换算重金属离子质量浓度。吸附剂对各重金属离子的吸附量、去除率及其分配系数由式 (1)、(2)、(3) 计算得出:

$$r/\% = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) V / m \quad (2)$$

$$K_d = \frac{V}{m} \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_e} \quad (3)$$

式中: r 为吸附剂对重金属离子的吸附率, %; q_e 为吸附剂对 M^{2+} 的平衡吸附容量, mg/g; K_d 为分配系数, mL/g; ρ_0 为溶液初始 M^{2+} 质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时 M^{2+} 的质量浓度, mg/L; V 为重金属离子溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型拟合动力学实验数据, 描述 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 M^{2+} 的吸附行为, 模型方程如式 (4) 和式 (5) 所示。采用 Langmuir、Freundlich 两种等温线模型对 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附 M^{2+} 数据进行等温吸附模型研究, 模型方程如式 (6) 和式 (7) 所示。利用热力学公式, 如式 (8) 和式 (9) 所示, 对吸附过程的吉布斯自由能 (ΔG)、反应焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS) 进行计算, 分析吸附温度对吸附性能的影响。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附容量, mg/g; k_1 为拟一级动力学模型常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级动力学模型常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; q_e 为吸附平衡时吸附容量, mg/g; q_{\max}

为单分子层吸附时的最大吸附容量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时 M^{2+} 的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 常数, $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$; n 为 Freundlich 常数, 无量纲; T 为吸附温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); ΔH 为吸附过程焓变, kJ/mol; ΔS 为吸附过程熵变, kJ/(mol·K); ΔG 为吸附过程吉布斯自由能, kJ/mol。

1.4 吸附剂选择性和循环使用性能测定

为验证实际废水中含有的共存离子和有机物对 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附重金属性能的影响, 分别将 25 mL 质量浓度为 100 mg/L 的亚甲基蓝、KCl、 MgCl_2 溶液加入到 25 mL 质量浓度为 100 mg/L 的单一重金属离子溶液中混合, 利用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节不同混合液 pH 至 5, 投加量为 0.10 g/L 吸附剂摇匀后放置于 120 r/min 的恒温振荡器振荡 480 min, 采用 0.22 μm 滤膜进行过滤, 测定溶液中重金属离子质量浓度。

为测定 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 上的竞争吸附行为, 分别量取 20 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 溶液在锥形瓶混合均匀。利用 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节不同混合液 pH 至 5, 投加量为 0.10 g/L 吸附剂摇匀后放置于 120 r/min 的恒温振荡器振荡 480 min, 采用 0.22 μm 滤膜进行过滤, 测定混合液中 3 种离子质量浓度。

将 1.3 节中已吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 浸入 50 mL 0.5 mol/L 盐酸中, 并在室温下振荡 480 min 将吸附在 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 上的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 充分解吸分离, 过滤收集吸附剂, 并用去离子水洗涤至中性, 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h 后在进行循环吸附实验, 测定吸附剂循环使用性能。

1.5 材料表征

将 1.3 节吸附后 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 离心收集, 并在 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 后, 采用 XRD 在 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, $\lambda=0.15406$ nm, 扫描角度 (2θ) 为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 条件下测试铜渣、 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附前后晶体结构及组成。使用 FTIR 通过 KBr 压片法, 在 $4000\sim 400$ cm^{-1} 范围内测试 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附前后所含基团种类。利用 BET 测试氮气吸附-脱附曲线, 测得吸附剂的比表面积、孔径分布和孔容等参数, 脱气环境温度 80 $^\circ\text{C}$, 最大脱气持续时间 4 h。通过 XPS 测定样品表面化学性质。采用 SEM 对 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附前后微观形貌进行测试。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对吸附性能的影响

溶液 pH 影响吸附剂表面电荷性质及吸附质存

在形式，所以溶液 pH 是吸附过程中的重要影响因素。按照 1.3 节实验方法，在初始质量浓度 100 mg/L、吸附剂投加量 1.00 g/L、吸附时间 120 min 条件下探究了溶液初始 pH 对 M^{2+} 吸附性能的影响，结果如图 1a 所示。由图 1a 可知， Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子吸附规律一致，均表现为吸附率随着溶液 pH 的增加而显著增强，随着 pH 从 2 增加到 6， Pb^{2+} 吸附率从 67.2% 增加至 100%， Cu^{2+} 吸附率从 44.3% 增加至 99.8%， Zn^{2+} 吸附率从 6.7% 增加至 93.9%， K_d 相应增加。3 种重金属离子的最大 K_d 分别为 $K_d^{Pb}=1.25 \times 10^8$ mL/g、 $K_d^{Cu}=4.98 \times 10^8$ mL/g、 $K_d^{Zn}=9.68 \times 10^6$ mL/g，当 $K_d > 1.00 \times 10^4$ mL/g 时，即可认为其可作为吸附剂使用^[27]。由吸附率可知， $F_3O_4@GM$ 对 Pb^{2+} 的吸附效果最佳， Cu^{2+} 次之， Zn^{2+} 最差。3 种金属离子在水溶液中以多种形式存在， M^{2+} 在不同 pH 下的存在形

式如图 1b~d 所示。由图 1b~d 可知，碱性环境下 3 种重金属离子均以二价离子形式存在， Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 在 pH=5 下出现拐点，而 Zn^{2+} 则在 pH=7 处出现拐点，并出现了絮状沉淀。所以，吸附性能随溶液初始 pH 的变化与吸附质存在形式无关，归因于酸性环境下存在较多 H^+ ，吸附剂表面被质子化，质子迁移速率较快，与 M^{2+} 竞争有限吸附位点，同时质子的吸附导致吸附剂表面与金属阳离子静电斥力增大，导致吸附性能较差；随着 pH 的增加，质子吸附竞争减少，吸附效率增大。此外，3 种金属离子的吸附效果还与金属离子的水合离子半径有关，离子水合半径越小吸附效果越佳， Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子水合半径分别为 0.401、0.419、0.430 nm^[28]。为避免 M^{2+} 沉淀，选择 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 初始 pH 为 5， Zn^{2+} 初始 pH 为 6 进行后续实验。

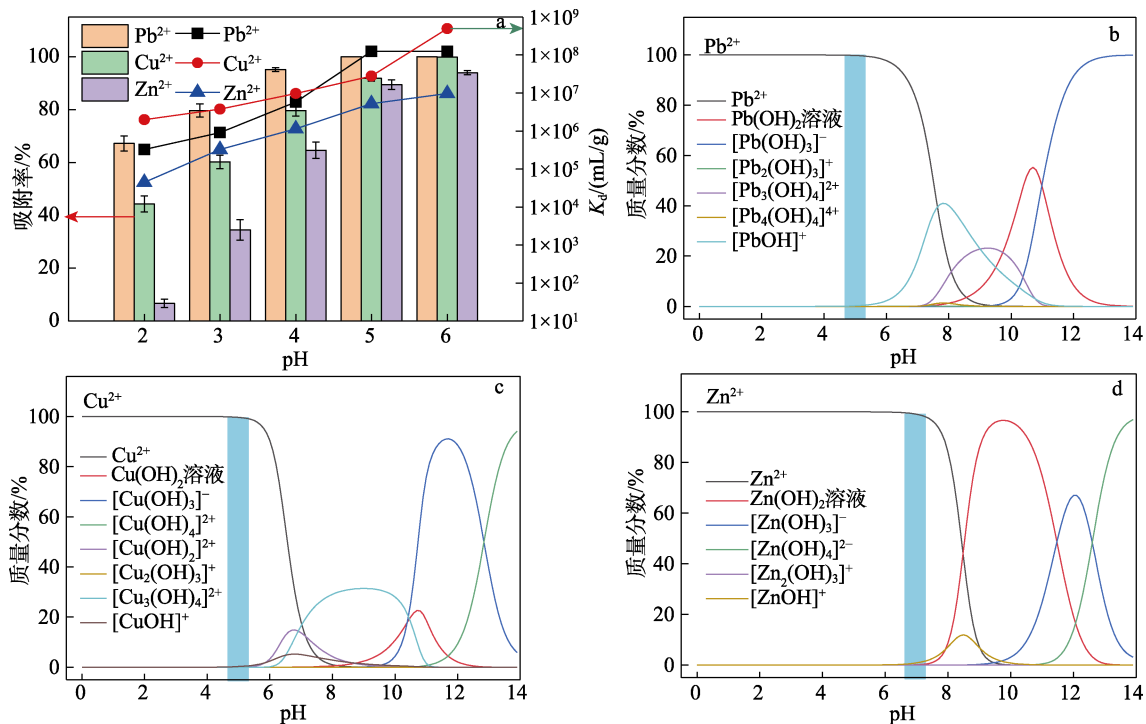


图 1 初始 pH 对 $F_3O_4@GM$ 吸附性能的影响 (a)；不同 pH 下 Pb^{2+} (b)、 Cu^{2+} (c) 及 Zn^{2+} (d) 存在形态分布
Fig. 1 Effect of initial pH on adsorption properties of $F_3O_4@GM$ (a); Morphological distribution of Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c) and Zn^{2+} (d) at different pH

2.2 吸附剂投加量对吸附性能的影响

量取 50 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的 M^{2+} 溶液， Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液 pH=5， Zn^{2+} 溶液 pH=6，吸附时间 420 min 条件下考察不同吸附剂投加量对吸附效果的影响，结果见图 2。由图 2 可知，随着吸附剂投加量的增加，吸附容量明显降低，吸附剂投加量从 0.10 g/L 增加至 1.00 g/L 时， $F_3O_4@GM$ 对 Pb^{2+} 平衡吸附容量从 465.25 mg/g 降低至 99.98 mg/g， Cu^{2+} 平衡吸附容量从 428.5 mg/g 降低至 70.05 mg/g， Zn^{2+} 平衡吸附容量从 118 mg/g 降低至 68.98 mg/g。

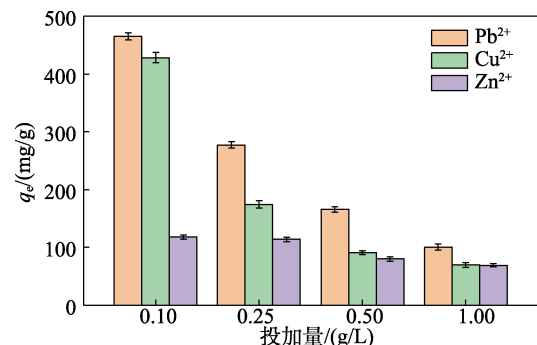


图 2 $F_3O_4@GM$ 投加量对 M^{2+} 吸附性能的影响
Fig. 2 Effect of $F_3O_4@GM$ dosage on M^{2+} adsorption property

由于吸附剂的投加量增加使吸附活性位点增多, 溶液中金属离子总量不变时, 单位质量 F₃O₄@GM 吸附的 M²⁺减少, 吸附剂活性位点不饱和度随之增加, 导致平衡吸附容量显著降低。此外, 由于吸附剂投加量的增加还会导致吸附剂颗粒累积, 吸附扩散路径增加, 从而降低吸附容量。所以, 选择吸附剂投加量为 0.10 g/L 测定 F₃O₄@GM 最大吸附容量。

2.3 吸附动力学分析

为探讨 F₃O₄@GM 对 M²⁺的吸附行为, 在 50 mL M²⁺初始质量浓度 100 mg/L, Pb²⁺、Cu²⁺溶液初始 pH=5, Zn²⁺溶液初始 pH=6, F₃O₄@GM 投加量 0.10 和 1.00 g/L 条件下, 考察了吸附容量随吸附时间的变化, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着吸附时间的增加, 吸附容量先增加后达到平衡。吸附剂投加量为 1.00 g/L 条件下, Pb²⁺在 10 min 内达到吸附平衡 (图 3a), Cu²⁺在 120 min 内达到吸附平衡 (图 3b), 而 Zn²⁺则需要 240 min 才能达到吸附平衡 (图 3c)。说明 F₃O₄@GM 对 Pb²⁺吸附性能最佳, 与前文 K_d 计算结果一致。在吸附剂投加量为 0.10 g/L 条件下, M²⁺均在 480 min 内达到吸附平衡。这是因为吸附剂投加量减少使吸附位点减少, M²⁺对有限吸附位点的竞争力变大, 吸附速度减缓, 达到吸附平衡的时间增加。F₃O₄@GM 对 M²⁺的吸附可分为 3 个阶段: 第一阶段吸附前期, 溶液中金属离子浓度较高, 与吸附剂表面金属离子浓度梯度较大, 推动力较大, 吸附剂活性位点较多, 金属离子分散均匀, 在静电力作用下 M²⁺迅速向吸附剂表面聚集发生反应, 吸附容量急剧增加; 第二阶段吸附中期, 吸附容量缓慢增加, 吸附剂外表面吸附位点基本被占据, M²⁺扩散到介孔中被吸附, 传质动力减小, 吸附速率降低; 第三阶段为平衡阶段, 吸附剂活性位点完全被占据, 吸附达到平衡状态^[29]。

将 F₃O₄@GM 不同投加量在不同吸附时间的吸附容量数据按照拟一级、拟二级动力学模型进行非线性拟合, 拟合结果见图 3, 吸附动力学参数见表 3。

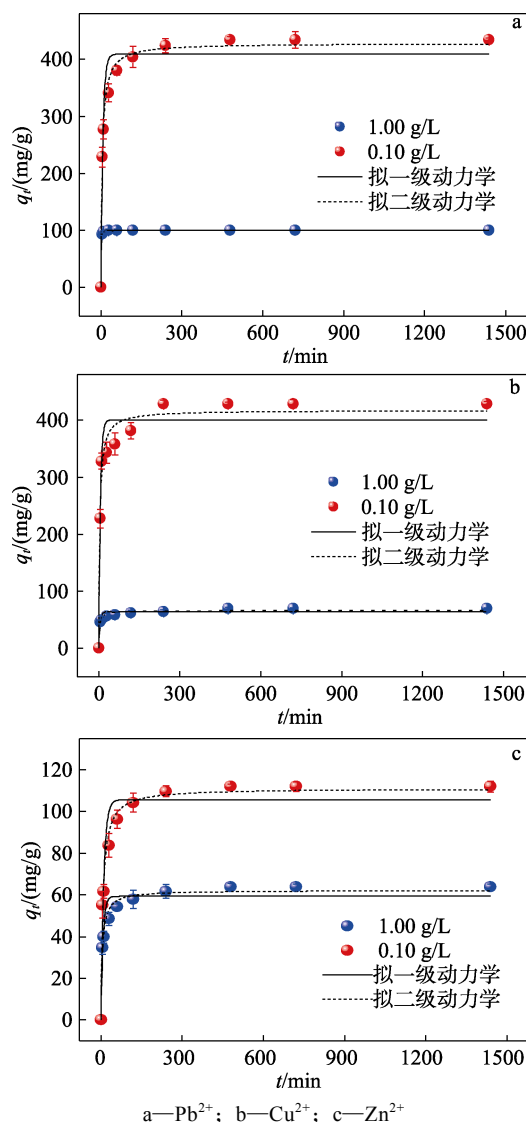


图 3 不同 F₃O₄@GM 投加量下对 3 种重金属离子吸附动力学模型拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of adsorption kinetic models of three heavy metal ions at different dosages F₃O₄@GM

表 3 不同 F₃O₄@GM 投加量下对 3 种重金属离子吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetic models of three heavy metal ions at different dosages of F₃O₄@GM

吸附质	吸附剂投加量/(g/L)	q _e /(mg/g)	拟一级动力学			拟二级动力学		
			q _{e,cal} /(mg/g)	k ₁ /min ⁻¹	R ²	q _{e,cal} /(mg/g)	k ₂ /[g/(mg·min)]	R ²
Pb ²⁺	0.1	434.25	409.26	0.13	0.95	428.25	4.46×10 ⁻⁴	0.99
	1	100.00	99.72	0.54	0.99	100.30	2.78×10 ⁻²	0.99
Cu ²⁺	0.1	428.90	400.69	0.17	0.95	417.60	6.00×10 ⁻⁴	0.97
	1	70.05	64.14	0.21	0.93	66.39	5.36×10 ⁻³	0.97
Zn ²⁺	0.1	112.00	105.66	0.10	0.94	111.13	1.29×10 ⁻³	0.99
	1	63.90	59.37	0.13	0.93	62.24	3.09×10 ⁻³	0.98

注: q_e 为实验实际测定平衡吸附容量; q_{e,cal} 为根据动力学模型计算出的理论吸附容量。

两种动力学模型拟合曲线相关系数 (R^2) 均 >0.93 , 表明 $F_3O_4@GM$ 对重金属离子的吸附既有化学吸附又有物理吸附。对比 3 种重金属离子在不同吸附剂投加量下拟合曲线相关系数, 吸附过程均更符合拟二级动力学模型, $R^2>0.97$ 。其次, 拟二级动力学模型计算出的平衡吸附容量与实际测定值更接近, 吸附剂投加量为 1.00 g/L 条件下, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附容量分别为 100.00、70.05、63.90 mg/g; 吸附剂投加量为 0.1 g/L 条件下, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附容量分别为 434.25、428.90、112.00 mg/g。说明 $F_3O_4@GM$ 对 M^{2+} 的吸附过程均以化学吸附为主导。

2.4 吸附等温线和热力学分析

在 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 溶液初始 pH=5, Zn^{2+} 溶液初始 pH=6, 吸附时间 420 min, 吸附剂投加量 0.10 g/L 条件下, 考察不同金属离子初始质量浓度 (10~250 mg/L) 对 $F_3O_4@GM$ 吸附性能的影响, 结果见图 4。如图 4 所示, 随着金属离子初始质量浓度的增加, $F_3O_4@GM$ 对 3 种重金属离子的吸附性能均呈现先增加后达到平衡的趋势。在初始质量浓度较低时, 吸附容量随初始质量浓度的增加快速增大, 随着初始质量浓度继续增大, 吸附容量缓慢增加。归因于初始质量浓度较低时, 吸附剂活性位点远多于溶液中 M^{2+} 数量, 吸附剂活性位点可容纳足量金属离子; 随着初始质量浓度的继续增加, 吸附剂提供的活性位点基本被金属离子占据, 吸附容量逐渐达到平缓。

按照 1.3 节中非线性等温线 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合, 拟合结果见图 4, 相关拟合参数见表 4。对不同吸附质 (金属离子) 的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型 R^2 进行比较, $F_3O_4@GM$ 对 M^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 模型, 采用 Langmuir 模型拟合得到的最大吸附容量 Pb^{2+} 为 555 mg/g、 Cu^{2+} 为 489 mg/g、 Zn^{2+} 为 125 mg/g, 与实验所得最大吸附容量 (Pb^{2+} 511 mg/g、 Cu^{2+} 481 mg/g、 Zn^{2+} 124 mg/g) 更接近, 说明 $F_3O_4@GM$ 对 M^{2+} 的吸附过程以单分子层吸附为主。Freundlich 中 n 为与吸附强度有关的特征常数, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 3 种离子按照 Freundlich 拟合所得 $1/n$ 均 <0.5 , 表明 $F_3O_4@GM$ 对 3 种离子的吸附容易进行。

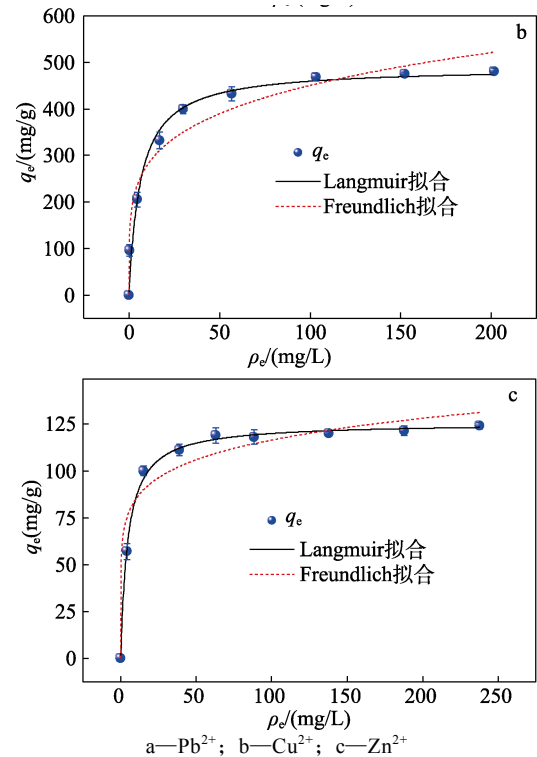
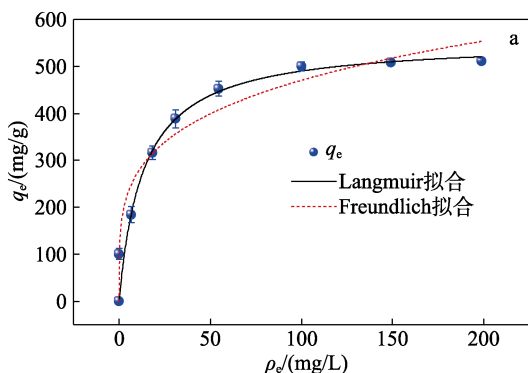


图 4 $F_3O_4@GM$ 对 3 种重金属离子等温吸附模型拟合曲线
Fig. 4 Fitting curves of adsorption isotherm model of three heavy metal ions onto $F_3O_4@GM$

3 种金属离子吸附效果的差异可能与水合离子半径有关, 水合半径越小、原子密度越大, 静电吸引力越大, 吸附效果越强。 Pb^{2+} 水合半径最小, Zn^{2+} 水合半径最大, 与实验测试结果一致^[30]。

表 4 $F_3O_4@GM$ 对 3 种重金属离子等温线模型拟合参数
Table 4 Fitting parameters of adsorption isotherm model of three heavy metal ions onto $F_3O_4@GM$

吸附质	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{max}/(mg/g)$	$K_L/(L/mg)$	R^2	$K_F/[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	$1/n$	R^2
Pb^{2+}	555	0.07	0.96	158	0.24	0.93
Cu^{2+}	489	0.16	0.97	172	0.21	0.96
Zn^{2+}	125	0.21	0.99	62	0.14	0.94

对吸附过程热力学参数 ΔH 和 ΔS 进行计算, 分析吸附过程中主要吸附作用力、吸附能。根据不同温度下 K_d 拟合, 按照公式 (8) 计算出热力学参数, 同时按照公式 (9) 计算出吸附过程 ΔG , 拟合结果如图 5 所示, 相关热力学参数见表 5。由图 5 和表 5 可知, $\Delta H>0$ 、 $\Delta S>0$ 、 $\Delta G<0$, 且同一金属离子时, ΔG 随着温度的升高而不断减小, 说明过程为自发进行的吸热过程, 温度升高有利于吸附进行, ΔH 在 20~400 kJ/mol 范围表明吸附过程为化学吸附。

将不同沸石、类沸石吸附材料对重金属离子的吸附性能与 $F_3O_4@GM$ 对 3 种重金属离子的吸附性能进行了比较, 结果如表 6 所示。

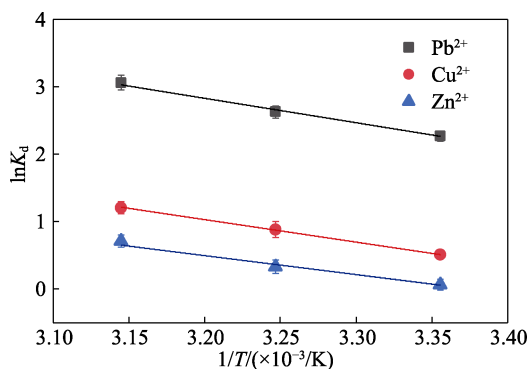


图 5 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附重金属离子热力学参数拟合
Fig. 5 Fitting curves of thermodynamic parameters of adsorption of heavy metal ions onto $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$

表 5 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附重金属离子热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption of heavy metal ions onto $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$

吸附质	$\Delta G/(\text{kJ}/\text{mol})$			$\Delta H/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\Delta S/[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$	R^2
	298 K	308 K	318 K			
Pb^{2+}	-5.61	-6.81	-8.01	30.13	119.95	0.97
Cu^{2+}	-1.27	-2.24	-3.22	27.76	97.42	0.99
Zn^{2+}	-0.14	-0.93	-1.72	23.40	78.99	0.98

表 6 已报道多孔材料吸附性能

Table 6 Adsorption properties of reported porous materials

吸附剂	$\text{Pb}^{2+}/(\text{mg}/\text{g})$	$\text{Cu}^{2+}/(\text{mg}/\text{g})$	$\text{Zn}^{2+}/(\text{mg}/\text{g})$	参考文献
斜发沸石	6.00	3.80	2.70	[31]
斜发沸石	1.60	1.64	0.05	[32]
粉煤灰沸石	—	—	65.75	[33]
脱乙酰壳多糖	16.36	16.80	—	[34]
交联壳聚糖	—	86.00	—	[35]
黏土	—	—	63.20	[36]
活性炭	—	38.00	9.90	[37]
偏高岭土聚物	341.88	61.00	49.7	[38]
改性粉煤灰	141.38	—	—	[39]
$\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$	555	489	125	本文

注：“—”代表文献未给出此项数据。

由表 6 可明显看出, 本研究制备的铜渣铁基类沸石地质聚合物对重金属离子表现出更加优异的吸附性能。

2.5 竞争吸附和再生性能

为探究 3 种离子在 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 中的竞争吸附, 将 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 按照 1.4 节在单一体系和三元体系中对 3 种重金属离子的吸附性能进行了比较, 结果如图 6a 所示。结果表明, 3 种重金属离子在二元体系中的吸附性能均小于单一体系, 说明 3 种重金属离子会互相竞争吸附位点。对比 3 种离子吸附性能变化, Pb^{2+} 吸附性能下降最少, 归因于 Pb^{2+} 的离子半径与 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等碱金属离子的离子半径相似, 离子交换能力更强; 此外, Pb^{2+} 水合半径相较于 Cu^{2+} 和

Zn^{2+} 更小, 导致其更容易进入材料孔隙结构中, 因此, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 Pb^{2+} 的亲性和更强, 吸附能力更强。对废水的处理还需考虑共存离子、有机染料等对吸附性能的影响, 考察了 K^{+} 、 Mg^{2+} 共存离子以及有机染料亚甲基蓝对 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附 3 种重金属离子性能的影响, 结果如图 6b 所示。由图 6b 可知, K^{+} 、 Mg^{2+} 对 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附性能影响较小, 而亚甲基蓝会明显降低 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对重金属离子的吸附性能, 但 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 3 种重金属的平衡吸附容量仍可达 Pb^{2+} 341.63 mg/g、 Cu^{2+} 228.90 mg/g、 Zn^{2+} 39.48 mg/g, 说明有机染料会与重金属离子竞争吸附位点, 但 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 3 种重金属, 特别是 Pb^{2+} 仍具有良好的选择吸附性能。

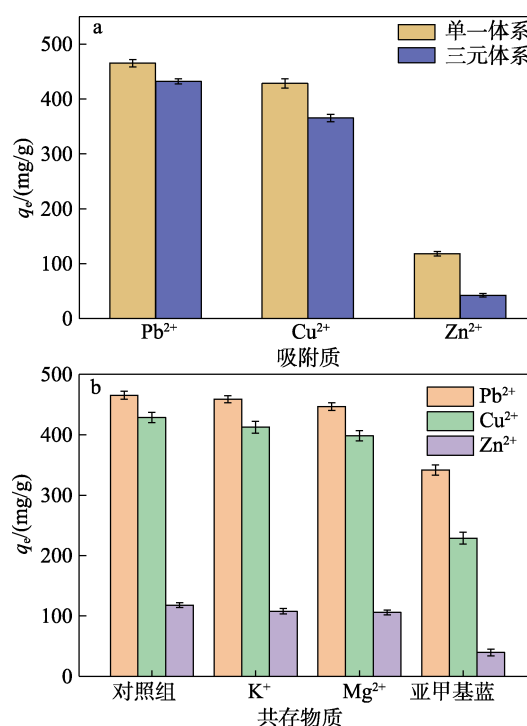


图 6 3 种重金属离子竞争吸附 (a); 共存物质对重金属离子吸附性能影响 (b)

Fig. 6 Competitive adsorption of three heavy metal ions (a); Effect of coexisting substances on adsorption properties of heavy metal ions (b)

图 7 为 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 重复使用测试结果。利用盐酸作为洗脱液, 将吸附重金属离子后的 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 进行解吸再生处理。结果表明, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 3 种重金属离子的吸附率随着循环次数的增加有所下降, 但下降幅度较小, 循环 3 次后, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 3 种重金属的吸附率分别为 Pb^{2+} 83.6%、 Cu^{2+} 80.5%、 Zn^{2+} 74.9%, 表明 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 具有良好的再生性能, 可作为重金属离子的优异吸附材料。吸附性能的降低归因于吸附剂解吸过程中不能完全解吸, 部分的重金属离子占据了吸附位点, 导致随着吸附循环次数的增加, 吸附率下降。

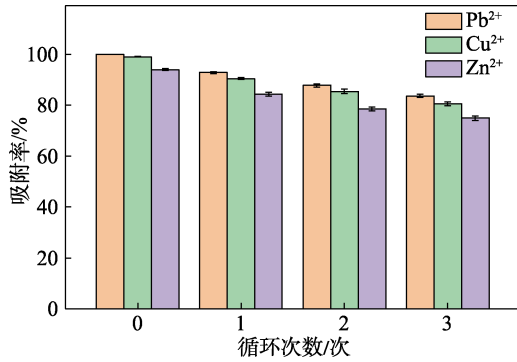


图 7 F₃O₄@GM 循环使用性能
Fig. 7 Recycling performance of F₃O₄@GM

2.6 吸附机理探讨

2.6.1 XRD 分析

为表征铜渣和 F₃O₄@GM 吸附重金属前后的晶体结构和物相组成, 对其进行了 XRD 测试, 结果如图 8a 所示。

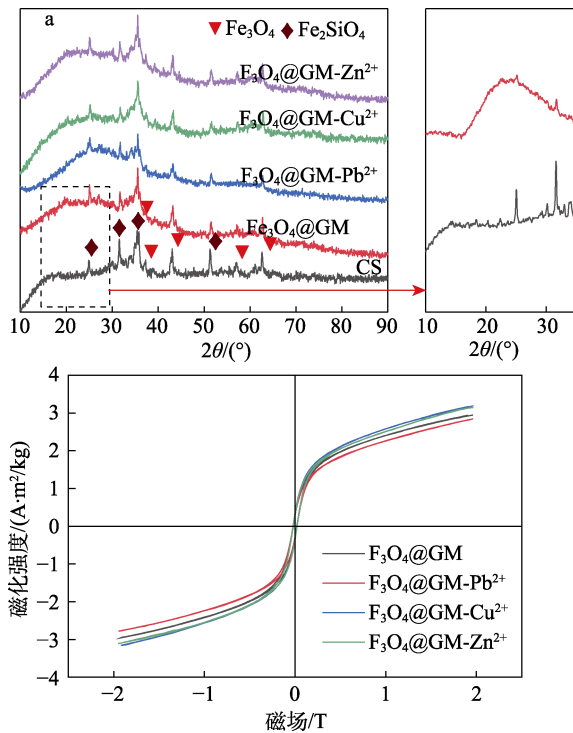


图 8 CS 和 F₃O₄@GM 吸附前后 XRD 谱图 (a) 和 VSM 曲线 (b)

Fig. 8 XRD patterns (a) and VSM curves (b) of CS and F₃O₄@GM before and after adsorption

由图 8a 可知, 铜渣与 F₃O₄@GM 均由晶相物质和非晶相物质组成, 主要特征峰相似, 晶相物质显示为铁橄榄石 (Fe₂SiO₄) 和磁铁矿 (Fe₃O₄)。与原料铜渣相比, F₃O₄@GM 中铁橄榄石特征峰强度明显降低, 并在 2θ=20°~30°左右出现较宽泛弥散峰包, 说明碱性环境下铁橄榄石溶解参与聚合反应, 生成无定形产物, 证明地质聚合物的生成。文献[40-42]

报道了地质聚合物在 2θ=20°~35°之间类似的 XRD 宽衍射峰。无定形产物的多孔结构为吸附 M²⁺ 提供了大量的活性位点, 从而实现了 M²⁺ 的有效去除。按照 1.5 节收集吸附后的 F₃O₄@GM, 对比吸附前后 F₃O₄@GM 的 XRD 谱图, 物相组成无明显变化, 表明吸附前后无新物相生成。Fe₃O₄ 作为材料主要矿物组成, 具有一定的磁性, 为评价 F₃O₄@GM 的磁响应性能, 对其吸附前后磁性进行 VSM 测试, 结果如图 8b 所示。由图 8b 可知, 在不同磁场条件下 F₃O₄@GM 始终具有较强的磁响应。吸附前后磁滞回线较窄表明, F₃O₄@GM 为软磁材料, 高磁导率可在较低的外磁场条件下实现较大的磁化强度, 易于磁化和退磁。材料吸附前后饱和磁化值均在 3 A·m²/kg 左右, 说明材料磁性较稳定, 吸附不会影响材料磁性, 有利于材料的分离回收。

2.6.2 FTIR 分析

为了进一步探明铜渣和 F₃O₄@GM 吸附前后的化学组成, 分析吸附机理, 对其进行了 FTIR 测试, 结果如图 9 所示。图 9 中, 铜渣在 560 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Fe—O—Si 的不对称拉伸振动, 471 cm⁻¹ 为 Si—O 的对称拉伸振动峰, 874 cm⁻¹ 归属于 Fe—Si—O 的伸缩振动吸收峰。碱活化处理后, 560 cm⁻¹ 处吸收峰消失, 归因于铜渣中铁橄榄石的溶解; 874 cm⁻¹ 处吸收峰偏移为 1004 cm⁻¹ 处 Si—O—T (T=Si、Al、Fe) 的不对称拉伸振动, 说明铜渣中含有的 Al 元素参与聚合物的形成, 生成无定形硅氧、铝氧四面体凝胶, 表明类沸石地聚物成功合成; 在 3440 和 1637 cm⁻¹ 处出现新的 O—H 拉伸振动和弯曲振动吸收峰, 说明地聚物含有大量羟基^[43-45]。

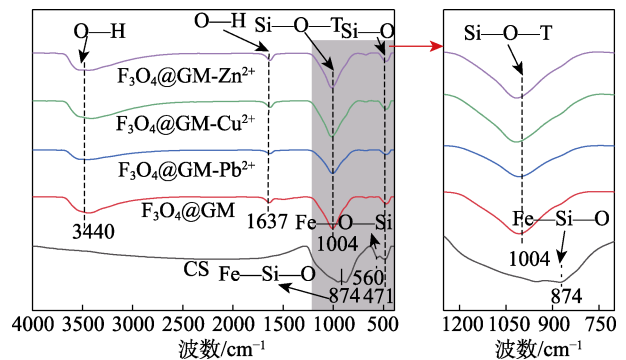


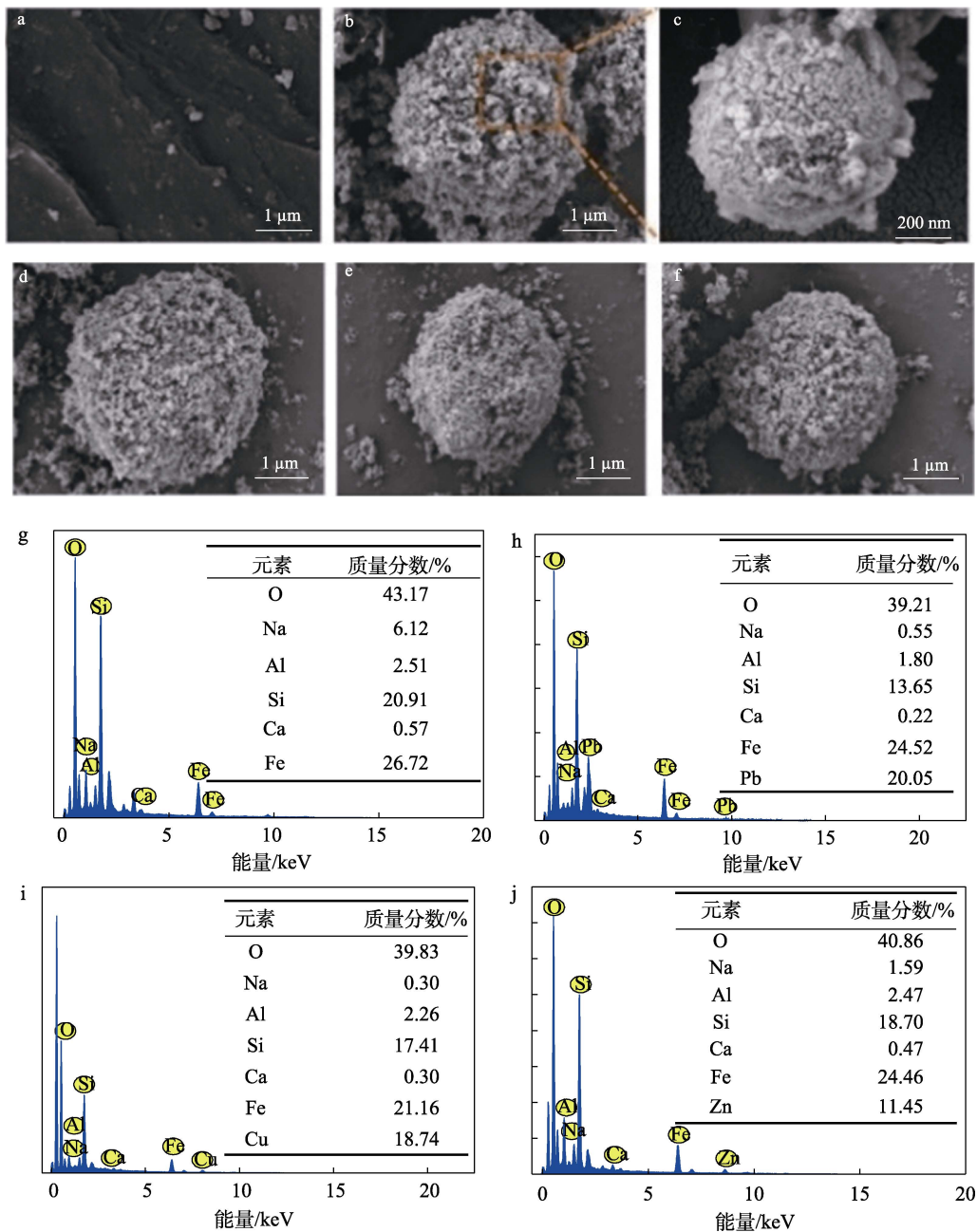
图 9 CS 和 F₃O₄@GM 吸附前后的 FTIR 谱图
Fig. 9 FTIR spectra of CS and F₃O₄@GM before and after adsorption

F₃O₄@GM 吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 后和吸附前对比表明, 材料吸附重金属后 1004 cm⁻¹ 处 Si—O—T 吸收峰和 3440 cm⁻¹ 处 O—H 吸收峰强度明显降低并发生蓝移, 归因于吸附过程中溶液中的重金属离子

被地质聚合物表面大量羟基吸引, 金属离子聚集在 Si—O—T 附近所致^[46]。对比 $F_3O_4@GM-Pb^{2+}$ 、 $F_3O_4@GM-Cu^{2+}$ 、 $F_3O_4@GM-Zn^{2+}$ 可看出, 吸附 Pb^{2+} 后在 1004 cm^{-1} 处特征峰强度降低最为明显, 表明 Pb^{2+} 在 Si—O—T 附近聚集程度最大, 与吸附实验中 Pb^{2+} 吸附容量最大结果一致。

2.6.3 微观结构分析

通过 SEM 对铜渣和 $F_3O_4@GM$ 吸附前后的结构进行了表征, 结果如图 10 所示, 图 10a 为未反应铜渣的 SEM 图, 图 10b、c 为 $F_3O_4@GM$ 的 SEM 图, 图 10d~f 为 $F_3O_4@GM$ 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 后的 SEM 图。



a—铜渣; b、c、g— $F_3O_4@GM$; d、h— $F_3O_4@GM-Pb^{2+}$; e、i— $F_3O_4@GM-Cu^{2+}$; f、j— $F_3O_4@GM-Zn^{2+}$

图 10 CS 和 $F_3O_4@GM$ 吸附前后的 SEM 和 EDS 谱图

Fig. 10 SEM images and EDS spectra of CS and $F_3O_4@GM$ before and after adsorption

由图 10 可知, 铜渣整体结构密实, 表面光滑, 呈现出均一的片层状结构, 没有明显的孔隙结构。 $F_3O_4@GM$ 材料由微粒团聚形成球状结构, 表面具

有丰富的沟壑和孔隙结构, 推测是碱液将铜渣中铁橄榄石溶解, 无定形产物互相连接形成整体, 这与 XRD 中铁橄榄石特征峰降低结果一致。吸附金属离

子后,材料整体结构变化不明显,但沟壑、团簇聚集更为密集,归因于金属离子吸附于材料表面,沉积在材料孔隙中。为比较吸附剂吸附重金属离子前后表面化学元素变化,对吸附重金属离子前后的 $F_3O_4@GM$ 进行了EDS测试,结果如图10g~j所示。由图10g~j可知,吸附前后吸附剂主要元素仍为O、Si、Fe等元素,吸附后增加了Pb、Cu、Zn元素,表明金属离子的有效吸附,同时吸附后Na、Al元素明显降低,这是由于 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与 Na^+ 、 Ca^{2+} 具有相似的离子半径,可进行离子交换,表明 $F_3O_4@GM$ 对重金属离子的吸附存在离子交换过程。

比表面积和孔结构是影响吸附的重要物理因素之一,通过氮气吸附-脱附实验测试铜渣和 $F_3O_4@GM$ 吸附前后的比表面积及孔径分布情况,结果见图11和表7。

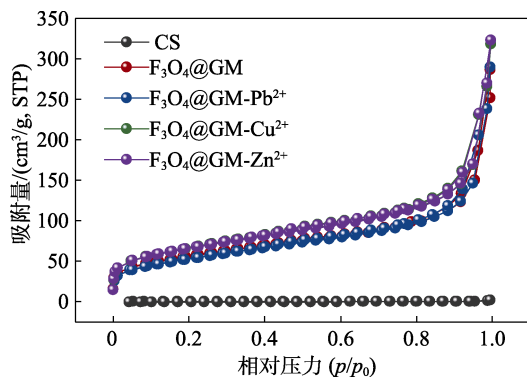


图 11 CS 与 $F_3O_4@GM$ 吸附前后的氮气吸附-脱附等温线
Fig. 11 N_2 adsorption-desorption isotherms of CS and $F_3O_4@GM$ before and after adsorption

表 7 CS 和 $F_3O_4@GM$ 吸附前后的比表面积和孔结构参数
Table 7 Specific surface area and pore structure parameters of CS and $F_3O_4@GM$ before and after adsorption

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔容/ (cm^3/g)	介孔孔容/ (cm^3/g)	孔径/ nm
CS	0.868	0.003	0.003	27.229
$F_3O_4@GM$	205.455	0.444	0.434	8.842
$F_3O_4@GM-Pb^{2+}$	189.265	0.449	0.444	9.482
$F_3O_4@GM-Cu^{2+}$	234.984	0.493	0.480	8.388
$F_3O_4@GM-Zn^{2+}$	235.411	0.500	0.484	8.499

根据 IUPAC 分类,铜渣与 $F_3O_4@GM$ 的氮气吸附-脱附等温线都属于 IV 型吸附等温线,具有 H3 型滞后环。吸附金属离子后,材料仍显示为 IV 型吸附等温线,变化不明显。铜渣对氮气吸附量远远小于 $F_3O_4@GM$,从 $F_3O_4@GM$ 的氮气吸附-脱附等温线可明显看出,在相对压力较低区域 ($p/p_0 < 0.2$),具有一定吸附量并在 $p/p_0 = 0.05$ 处出现拐点,说明其具有微孔结构。当 p/p_0 在 0.4~0.9 区间内,出现了 H3

型滞后环,表明其有毛细管凝聚现象发生,在相对压力较高区域 ($p/p_0 > 0.8$),吸附量急剧增加,表明其有介孔结构存在,且主要以介孔形式存在,孔径大小均一。由表 7 可知,铜渣比表面积仅为 $0.868 m^2/g$, $F_3O_4@GM$ 比表面积增大至 $205.455 m^2/g$,是铜渣的 237 倍,较大的比表面积及孔容为吸附提供了更多的活性位点,促进了吸附进行。 $F_3O_4@GM$ 比表面积的增加归因于铁橄榄石溶解破坏了铜渣的整体结构,材料表面小颗粒堆积导致介孔数量增加、比表面积增大,与 $F_3O_4@GM$ 的 SEM 结果一致。吸附金属离子后,材料比表面积发生了细微变化,吸附 Pb^{2+} 后 $F_3O_4@GM$ 比表面积减小,而吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 后 $F_3O_4@GM$ 比表面积增大,吸附后 $F_3O_4@GM$ 比表面积的变化归因于金属离子在材料孔隙中的沉淀作用,3 种金属离子吸附后比表面积变化的差异则归因于金属离子吸附性能的差异。金属离子在孔隙中的少量堆积会在孔道内产生新的表面和沟壑,从而扩大了材料比表面积,而大量金属离子在孔道中堆积则会使占据的表面大于新产生的表面,比表面积减小。吸附容量越大的金属离子,在孔隙中堆积的数量越多,比表面积越小。对比表 7 可知,比表面积从大到小的顺序为 $F_3O_4@GM-Zn^{2+} > F_3O_4@GM-Cu^{2+} > F_3O_4@GM-Pb^{2+}$,与吸附性能从大到小顺序 ($Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$) 结果一致。

2.6.4 XPS 分析

为进一步探究铜渣反应形成 $F_3O_4@GM$ 及吸附剂对金属离子的吸附机理,利用 XPS 对吸附前后材料表面化学性质进行了分析,结果如图 12 所示。从图 12a 可以看出,与铜渣相比, $F_3O_4@GM$ 在结合能 1072 eV 处出现 Na^+ 特征峰,归因于碱对铁橄榄石的溶解, Na^+ 参与 $F_3O_4@GM$ 的形成。对 $F_3O_4@GM$ 吸附金属离子前后 XPS 谱图进行了比较,在结合能 144、934 和 1021 eV 处出现新的特征峰,证实了对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的有效吸附,而 Na^+ 特征峰强度明显降低,这可能表明吸附过程中金属离子与 Na^+ 间存在离子交换。由图 12b 可知,在 143.7 和 138.8 eV 处的两个强峰归属于 $Pb-O$,可推测出材料表面的 $Si-O$ 、 $Si-O-Si$ 等含氧官能团参与了吸附过程中的化学作用^[47]。由图 12c 和图 12d 可知,在 954.9 和 935.1 eV 处分别为 $Cu 2p_{1/2}$ 和 $Cu 2p_{3/2}$ 特征峰, $Zn 2p$ 在 1045.2 和 1022.3 eV 处分别为 $Zn 2p_{1/2}$ 和 $Zn 2p_{3/2}$ 特征峰,表明 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 也以 $Cu-O$ 和 $Zn-O$ 的形式吸附在材料上^[48]。综合 XPS 谱图,说明 $F_3O_4@GM$ 能实现对金属离子的有效吸附,金属离子与 $F_3O_4@GM$ 上的含氧官能团进行反应以 $M^{2+}-O$ 形式与材料结合,从而实现对金属离子的高效吸附。

结合上述实验结果及表征分析可知, $F_3O_4@GM$

对 M^{2+} 的吸附机理以化学吸附为主, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 呈现出典型的地质聚合物特点, 由硅氧、铝氧四面体构建出三维网络结构, 碱金属离子在地质聚合物结构

中平衡 Al 所带负电荷, 因此, 其吸附机理包括络合作用、静电吸引、离子交换、孔隙固定^[49], 具体吸附机理如图 13 所示^[50]。

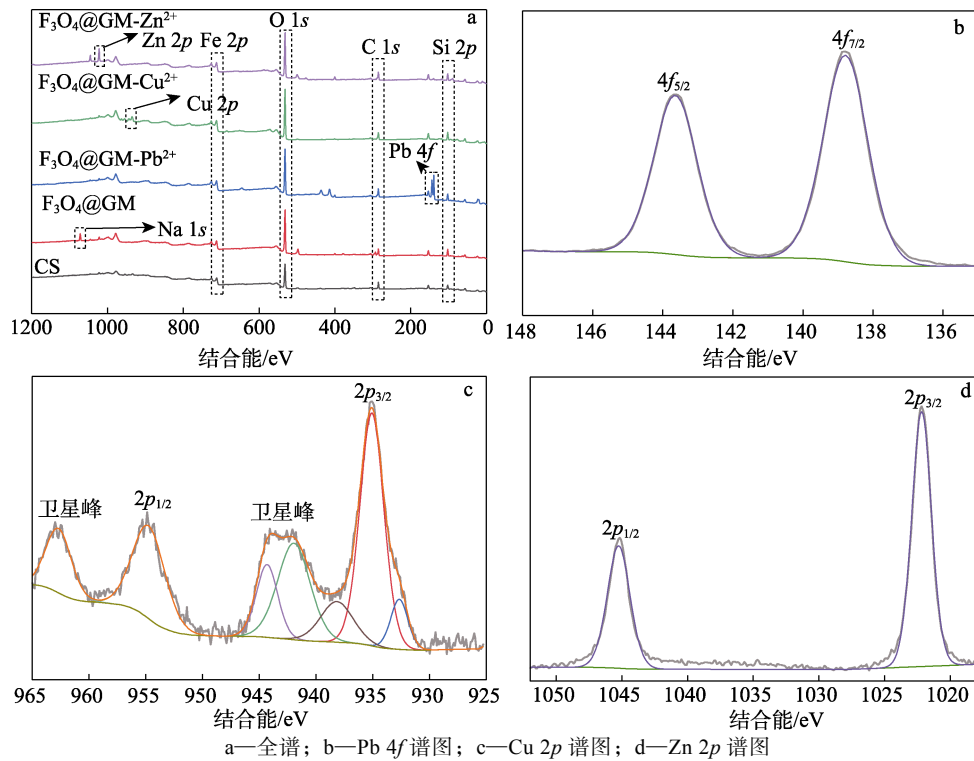


图 12 铜渣与 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附前后的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectra of CS and $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ before and after adsorption

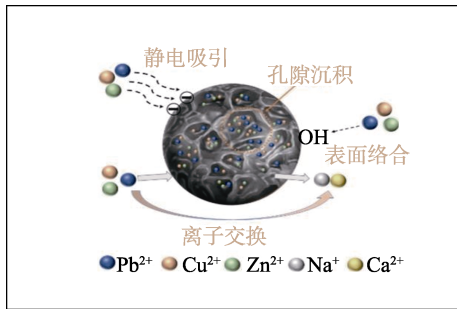


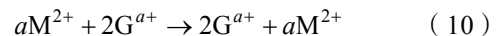
图 13 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附机理示意图
Fig. 13 Schematic diagram of adsorption mechanism of Pb^{2+} 、 Cu^{2+} and Zn^{2+} by $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$

(1) 静电吸引: $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 中 $[\text{SiO}_4]^-$ 、 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体携带负电荷, 使材料表面整体呈现负电性, 通过静电吸引作用将金属阳离子吸附在材料表面, 增加了吸附剂对重金属离子的吸附性能。

(2) 表面络合: 如 FTIR 谱图所示, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 具有的大量羟基官能团, 可与溶液中的金属离子产生络合反应, 将金属离子吸附在 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 表面, 提高了吸附剂对金属离子的吸附性能。

(3) 离子交换: 离子交换是 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 吸附重金属离子最重要的作用机理, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 结构中含

有 Na^+ 、 Ca^{2+} 等碱金属离子, 而 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 离子势高于 Na^+ 、 Ca^{2+} 离子势, 重金属离子会与碱金属离子产生离子交换作用^[32], 增强了 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对重金属离子的吸附性能, 活性位点上碱金属离子与重金属离子发生离子交换过程如式 (10) 所示^[51]:



式中: a 为可交换离子的化合价; G 为可交换碱金属离子; M 为 Pb 、 Zn 、 Cu 。

(4) 孔隙沉积: 较大的比表面积及丰富的孔隙结构特别是大量的介孔结构为重金属离子吸附提供了大量的活性位点, 同时, 与羟基络合后的金属离子通过沉积作用固定在孔隙结构中, 进一步提高了 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对金属离子的吸附效果, 实现对重金属离子的高效处理。

3 结论

(1) 以铜渣为原料, NaOH 和水玻璃混合溶液为活化剂, 制备铜渣铁基类沸石地质聚合物 ($\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$), 产物以无定形硅氧四面体及铝氧四面体形式存在。孔隙丰富, 比表面积达 $205.455 \text{ m}^2/\text{g}$,

对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 均有良好的吸附性能；

(2) 在弱酸性条件下, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附效果较好, pH 越低吸附效果越差。吸附过程均符合拟二级动力学模型及 Langmuir 等温线模型, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 理论最大吸附容量分别为 555、489、125 mg/g;

(3) $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附机理主要包括静电吸引、离子交换和表面络合作用。材料表面带负电荷, 通过静电吸附将金属阳离子吸附在材料表面, Na^+ 和 Ca^{2+} 与金属离子发生离子交换, $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 较大的比表面积和丰富的孔隙结构为吸附提供了较多的活性位点。 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{GM}$ 具有吸附容量高、可再生和易于磁分离等特点, 在重金属污染废水领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] TADJARODI A, ABBASZADEH A, TAGHIZADEH M, *et al.* Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 49: 416-421.
- [2] ZHOU Q Q, YANG N, LI Y Z, *et al.* Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017[J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 22: e00925.
- [3] XING X W, ALHARBI N S, REN X M, *et al.* A comprehensive review on emerging natural and tailored materials for chromium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107325.
- [4] YU G, WANG X S, LIU J, *et al.* Applications of nanomaterials for heavy metal removal from water and soil: A review[J]. *Sustainability*, 2021, 13(2): 713-727.
- [5] KANG L L, ZENG Y N, WANG Y T, *et al.* Removal of pollutants from wastewater using coffee waste as adsorbent: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103178.
- [6] HUANG H W (黄宏伟), XIAO H (肖河), WANG D Q (王敦球), *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the water of Lijiang river basin[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2021, 42(4): 1714-1723.
- [7] FU F L, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 407-418.
- [8] ZENG S Y, MA J, YANG Y J, *et al.* Spatial assessment of farmland soil pollution and its potential human health risks in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 642-653.
- [9] SARMA G K, SEN G S, BHATTACHARYYA K G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 6245-6278.
- [10] DOTANIYA M L, DAS H, MEENA V D. Assessment of chromium efficacy on germination, root elongation, and coleoptile growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) at different growth periods[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186: 2957-2963.
- [11] DOTANIYA M L, THAKUR J K, MEENA V D, *et al.* Chromium pollution: A threat to environment-A review[J]. *Agricultural Reviews*, 2014, 35(2): 153-157.
- [12] ISLAM M S, SAN C W, NAM B, *et al.* Needle-like iron oxide@ CaCO_3 adsorbents for ultrafast removal of anionic and cationic heavy metal ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 208-219.
- [13] MURRAY A, ORMECI B. Use of polymeric sub-micron ion-exchange resins for removal of lead, copper, zinc, and nickel from natural waters[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 75: 247-254.
- [14] FU F L, XIE L P, TANG B, *et al.* Application of a novel strategy-Advanced Fenton chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 189: 283-287.
- [15] HUISMAN J L, SCHOUTEN G, SCHULTZ C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 83(1/2/3/4): 106-113.
- [16] CHUGH M, KUMAR L, SHAH M P, *et al.* Algal bioremediation of heavy metals: An insight into removal mechanisms, recovery of by-products, challenges, and future opportunities[J]. *Energy Nexus*, 2022, 7: 100129.
- [17] YUREKLI Y. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 53-64.
- [18] XIANG H R, MIN X B, TANG C J, *et al.* Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49: 103023.
- [19] WANG Z, LUO P P, ZHA X B, *et al.* Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379(2): 134043.
- [20] KENG P S, LEE S L, HA S T, *et al.* Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12: 15-25.
- [21] LYU Y W, MA B Z, LIU Y B, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of mixed heavy metal ions by zeolite adsorbent prepared from lithium leach residue[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 329: 111553.
- [22] BELOVA T P. Adsorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+}) from aqueous solutions by natural zeolite[J]. *Heliyon*, 2019, 5(9): e02320.
- [23] MA Y, CHENG L, ZHANG D D, *et al.* Stabilization of Pb, Cd, and Zn in soil by modified-zeolite: Mechanisms and evaluation of effectiveness[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 814: 152746.
- [24] ZUO Z L, FENG Y, DONG X J, *et al.* Advances in recovery of valuable metals and waste heat from copper slag[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 235: 107361.
- [25] PHIRI T C, SINGH P, NIKOLOSKI A N. The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review-Part I [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 180: 107474.
- [26] GORAI B, JANA R K. Characteristics and utilisation of copper slag-A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, 39(4): 299-313.
- [27] LE Q, VIVAS E, CHO K. Calcium oxalate/calcium silicate hydrate (Ca-O_x/C-S-H) from blast furnace slag for the highly efficient removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106287.
- [28] ZOU J, LIU X, ZHANG D, *et al.* Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126064.
- [29] WEI Y (韦宇), MU W H (母维宏), LUO Z Q (罗中秋), *et al.* Adsorption of Cr(VI) by copper slag based chemically bonded ceramics: Property and mechanism[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 194-203.
- [30] TANG Q, WANG K T, YASEEN M, *et al.* Synthesis of highly efficient porous inorganic polymer microspheres for the adsorptive removal of Pb^{2+} from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*,

- 2018, 193: 351-362.
- [31] OUKI S K, KAVANNAGH M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents[J]. Waste Management & Research, 1997, 15(4): 383-394.
- [32] ZAMZOW M J, EICHBAUM B R, SANDGREN K R, *et al.* Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites[J]. Separation Science and Technology, 1990, 25(13/14/15): 1555-1569.
- [33] HE K, CHEN Y C, TANG Z H, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(3): 2778-2788.
- [34] HUANG C, CHUNG Y C, LIOU M R. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ by pelletized biopolymer[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45(2): 265-277.
- [35] SCHMUHL R, KRIEG H M, KEIZER K. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies[J]. Water SA, 2001, 27(1): 1-8.
- [36] VENGRIS T, BINKIEN R, SVEIKASKAIT A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent[J]. Applied Clay Science, 2001, 18(3): 183-190.
- [37] MONSER L, ADHOUM N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 26(2/3): 137-146.
- [38] SUDAGAR A J, ANDREJKOVICOVA S, ROCHA F, *et al.* Compressive strength and heavy metal adsorption of cork residue, natural zeolite, and low-grade metakaolin-based geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130125.
- [39] HUANG X R, ZHAO H H, ZHANG G B, *et al.* Potential of removing $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ from contaminated water using a newly modified fly ash[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125148.
- [40] AN Q, PAN H M, ZHAO Q X, *et al.* Strength development and microstructure of sustainable geopolymers made from alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, calcium carbide residue, and red mud[J]. Construction and Building Materials, 2022, 356: 129279.
- [41] MEHTA A, SIDDIQUE R. An overview of geopolymers derived from industrial by-products[J]. Construction and Building Materials, 2016, 127: 183-198.
- [42] WANG S Y, LIU B, ZHANG Q, *et al.* Application of geopolymers for treatment of industrial solid waste containing heavy metals: State-of-the-art review[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 390: 136053.
- [43] LEE W K W, VAN DEVENTER J S J. Structural reorganisation of class fly ash in alkaline silicate solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 211(1): 49-66.
- [44] NAZER A, PAYA J, BORRACHERO M V, *et al.* Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 167: 115-123.
- [45] YAN Z H, SUN Z P, YANG J B, *et al.* Mechanical performance and reaction mechanism of copper slag activated with sodium silicate or sodium hydroxide[J]. Construction and Building Materials, 2021, 266: 120900.
- [46] WANG Z X (王志学), WANG C L (王彩丽), WANG B (王斌), *et al.* Preparation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ @fly ash composite and its removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2022, 42(12): 5713-5724.
- [47] GRBA N, BALDERMANN A, DIETZEL M. Novel green technology for wastewater treatment: Geo-material/geopolymer applications for heavy metal removal from aquatic media[J]. International Journal of Sediment Research, 2023, 38(1): 33-48.
- [48] AROKIASAMY P, ABDULLAH M M A B, ABD RAHIM S Z, *et al.* Diverse material based geopolymer towards heavy metals removal: A review[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23: 126-156.
- [49] LI Y (李娅), MA F Y (马飞跃), ZHANG M (张明), *et al.* Preparation of modified pectin-based magnetic microspheres with different sizes and the adsorption properties of Pb^{2+} [J]. Materials Reports (材料导报), 2023, (9): 1-22.
- [50] PENG X Y, LIU W G, LIU W B, *et al.* Preparation of efficient and economical adsorbent for Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption via modifying the silicon-oxygen structure of leaching residues[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 31: 102008.
- [51] WANG Z K (王忠凯), JI J R (季军荣), TANG R (汤睿), *et al.* Preparation of dual organic modified magnetic bentonite for $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ adsorption[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2022, 36(2): 276-286.
-
- (上接第 2621 页)
- [72] JOANNA C, EWA P, ROMAN T. Recent attempts in the design of efficient PVC plasticizers with reduced migration[J]. Materials, 2021, 14(4): 844.
- [73] MARCILLA A, GARCÍA S, GARCÍA-QUESADA J C. Study of the migration of PVC plasticizers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2): 457-463.
- [74] CHEN J, NIE X A, JIANG J C. Synthesis of a novel bio-oil-based hyperbranched ester plasticizer and its effects on poly(vinyl chloride) soft films[J]. ACS Omega, 2020, 5(10): 5480-5486.
- [75] MARCILLA A, GARCIA S, GARCIA-QUESADA J C. Migrability of PVC plasticizers[J]. Polymer Testing, 2008, 27(2): 221-233.
- [76] JIA P Y, MA Y, KONG Q, *et al.* Graft modification of polyvinyl chloride with epoxidized biomass-based monomers for preparing flexible polyvinyl chloride materials without plasticizer migration[J]. Materials Today Chemistry, 2019, 13(C): 49-58.
- [77] MA Y F, LIAO S L, LI Q G, *et al.* Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration-Still on the run[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 147(C): 104458.
- [78] SNIGDHA S J, HEAVEN S C, TRIDIP D, *et al.* Thermomechanical properties of nontoxic plasticizers for polyvinyl chloride predicted from molecular dynamics simulations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(20): 24858-24867.
- [79] LIU D K, SHEN Y R, WAI P T, *et al.* An efficient plasticizer based on waste cooking oil: Structure and application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(13): 50128.
- [80] OMRANI I, AHMADI A, FARHADIAN A, *et al.* Synthesis of a bio-based plasticizer from oleic acid and its evaluation in PVC formulations[J]. Polymer Testing, 2016, 56: 237-244.
- [81] JIA P Y, ZHANG M, HU L H, *et al.* Green plasticizers derived from soybean oil for poly(vinyl chloride) as a renewable resource material[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(3): 1080-1087.
- [82] FENG S, ZHANG P B, JIANG P P, *et al.* Synthesis and application of high-stability bio-based plasticizer derived from ricinoleic acid[J]. European Polymer Journal, 2022, 169: 111125.
- [83] PAN S Y, HOU D F, YANG G F, *et al.* Epoxidized methyl ricinoleate bio-plasticizer with a pendant acetate ester for PVC artificial material: circumventing existing limit on achievable migration resistance[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2019, 1(1): 1-10