

# 高炉镍铁渣基地聚合物多孔材料去除废水中 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)

李月盈, 邵周军, 罗中秋, 叶长青, 阎崔蓉, 周新涛\*  
(昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500)

**摘要:**以工业废渣高炉镍铁渣为原料,在NaOH和水玻璃活化条件下,制备具有丰富孔道结构的地质聚合物多孔材料,并用于吸附废水中的Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)。考察了吸附剂投加量、溶液pH、不同接触时间和金属离子初始浓度以及温度对吸附效果的影响。相关表征及吸附结果显示,高炉镍铁渣地质聚合物多孔材料在pH分别为5、5、1时,Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)的去除率可达91.3%、93.1%、96.5%。吸附动力学和等温线结果表明,高炉镍铁渣基地聚合物多孔材料对Cu(II)和Pb(II)的吸附过程符合拟二级动力学模型,对Cr(VI)的吸附过程符合一级动力学模型,且吸附过程都符合Langmuir模型,表明高炉镍铁渣基地聚合物多孔材料表面吸附Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)过程以单分子层吸附为主。

**关键词:**高炉镍铁渣;地质聚合物多孔材料;重金属;吸附

中图分类号:X75

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0175-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.029

## Removal of Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) from wastewater by blast furnace nickel-iron slag based geopolymer porous materials

LI Yue-ying, SHAO Zhou-jun, LUO Zhong-qiu, YE Chang-qing, YAN Cui-rong, ZHOU Xin-tao\*  
(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Geopolymer porous material with rich pore structure is prepared from blast furnace nickel-iron slag under the activation conditions of NaOH and sodium silicate, and used to adsorb Cu(II), Pb(II), and Cr(VI) in wastewater. The influences of adsorbent dosage, solution pH, contact time and the initial concentrations of metal ions as well as temperature on the adsorption effect are studied. The relevant characterization and adsorption results indicate that the removal rates of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) by the geopolymer porous material made from blast furnace nickel-iron slag can reach 91.3%, 93.1% and 96.5% at a pH of 5, 5 and 1, respectively. The adsorption kinetics and isotherm results show that the adsorption process of Cu(II) and Pb(II) by the material is in accordance with the pseudo second order kinetic model, and that of Cr(VI) is in accordance with the first order kinetic model. Furthermore, and the adsorption processes for the three kinds of heavy metals are in accordance with the Langmuir model. It is indicated that the adsorption of Cu(II), Pb(II), and Cr(VI) on the surface of the prepared geopolymer porous material is dominated by the monomolecular layer adsorption.

**Key words:** blast furnace nickel-iron slag; geopolymer porous materials; heavy metals; adsorption

近年来,随着农业、金属电镀等重要行业的发展,废水重金属污染成为了当今世界面临的最严重的问题之一<sup>[1]</sup>。铜、镉、铅作为常见的重金属污染物,在生物体中超过一定浓度后会引发毒性作用,在体内大量积累甚至会导致死亡。重金属的无机结构使得它们无法在环境中自然生化降解,对环境和人类健康构成严重威胁<sup>[2]</sup>。目前,众多从废水中有效去除重金属的物理、化学和生物方法主要有化学沉淀<sup>[3]</sup>、离子交换<sup>[4]</sup>、吸附<sup>[5]</sup>、膜过滤<sup>[6]</sup>、凝聚<sup>[7]</sup>、絮凝<sup>[8]</sup>、浮选<sup>[9]</sup>和电化学<sup>[10]</sup>等。在不同的处理技术

中,吸附法因具有成本低、操作简单、效果好等优点成为最受欢迎和应用最广泛的方法<sup>[11]</sup>。

吸附工艺的关键点在于选择性能优良的材料。目前,已经开发的各种吸附材料主要有沸石<sup>[12]</sup>、活性炭<sup>[13]</sup>、气凝胶及地质聚合物黏土矿物<sup>[14]</sup>等。有学者利用工业废渣合成地质聚合物材料对重金属进行吸附处理,但用常规方法获得的地质聚合物通常具有低效率的渗透性以及较差的吸附性能<sup>[15]</sup>。因此,提高地质聚合物吸附能力、优化地质聚合物制备方法是当前研究和开发工作的重点。高炉镍铁渣是在冶炼金属

收稿日期:2024-07-10;修回日期:2025-03-04

基金项目:云南省教育厅科学研究基金项目(2023J1526)

作者简介:李月盈(2000-),女,硕士生,研究方向为固废高值化利用,2438897335@qq.com;周新涛(1979-),男,博士,教授,研究方向为固体废物资源化利用和危险固体废物安全化处理,通讯联系人,zhouxt@kmust.edu.cn。

镍过程中排放的一种工业废渣,据统计,每生产 1 t 镍约排放 6~16 t 的镍铁渣,年排放量远超 3 000 万 t。而目前国内外对镍铁渣的综合利用率普遍较低,绝大部分企业主要以堆存或填埋方式处理,这不仅占用大量土地,同时造成资源浪费,给镍铁冶炼行业的持续健康发展带来严峻挑战<sup>[16]</sup>。高炉镍铁渣主要矿物相为硅酸二钙(Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)和尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等,无定形结构较多,活性较好,可以作为地聚合物碱激发材料的原料。

本文提出利用高炉镍铁渣制备气孔分布均匀、吸附效果好的地聚合物多孔材料,并对废水中的 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)进行了高效吸附,同时采用一系列相关表征及分析对其吸附机理进行解析,不仅实现了以废治废、资源化利用的目的,同时也为固废基地聚合物吸附剂在废水处理领域的应用提供一定的理论依据。

## 1 原料与方法

### 1.1 原料与试剂

高炉镍铁渣(BFS),广西北海某镍业有限公司,其化学组成见表 1;水玻璃溶液(Na<sub>2</sub>O 8.2%, SiO<sub>2</sub> 26%),广州穗欣化工有限公司;NaOH,天津市风光化学试剂科技公司;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%),四川西陇科学有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),天津市瑞金特化学品有限公司。

表 1 BFS 主要化学组分

组成	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
质量分数/%	29.27	19.37	29.01	1.39	11.49
组成	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>
质量分数/%	0.28	0.39	0.62	1.02	1.95

### 1.2 地聚合物多孔材料的制备

BFS 在 80℃ 下干燥 24 h,粉碎、研磨、过 120 目筛。地聚合物多孔材料(GPM)合成步骤如下:将 3.77 g NaOH 加入到 17.67 g 水中,完全溶解后,加入 26.55 g 水玻璃混合备用;取 120 g BFS 与活化剂混合 10 min;将 1.5 g 发泡剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和 0.048 g 表面活性剂(SDS)掺入浆液混合 2 min;将发泡浆料倒入模具中,用保鲜膜密封,在室温下固化 24 h。所有样品均从模具中脱模,在(25±2)℃ 的温度下养护 28 d。

### 1.3 材料表征

通过 X 射线衍射仪(XRD)测定材料的物相组成;通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定官能

团的种类;通过扫描电子显微镜(SEM)观察材料微观结构,并用能谱仪(EDS)分析元素组成。

### 1.4 吸附性能测试

分别将 3.906 3 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、1.599 9 g PbNO<sub>3</sub>、2.828 8 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶于 800 mL 去离子水中,转移至 1 L 容量瓶中去离子水定容、摇匀,分别配制质量浓度为 1 g/L 重金属(Cu、Pb、Cr)母液,进一步稀释至实验所需的浓度,考虑 GPM 的投加量、pH、初始浓度、接触时间和温度进行批量吸附测试。将 GPM 的用量控制为 0.05~2 g 添加到重金属溶液中,在不同的 pH(通过添加 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L NaOH 进行调节),初始质量浓度为 50~400 mg/L,接触时间为 5~240 min,温度分别在 25、35℃ 和 45℃ 下进行吸附实验,通过使用紫外分光光度计来确定 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)的吸光度。吸附剂对各重金属离子的去除率、吸附容量由式(1)、式(2)计算得出:

$$\omega = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_t = [(C_0 - C_t)V]/m \quad (2)$$

式中: $\omega$  为吸附剂对重金属离子的去除率,%; $Q_t$  为吸附剂对 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)的平衡吸附容量,mg/g; $C_0$  和  $C_t$  分别为吸附初始时刻和  $t$  时刻的 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)质量浓度,mg/L; $V$  为溶液的体积,L; $m$  为吸附剂的质量,g。

采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和粒子内扩散模型来拟合实验结果,方程如式(3)~(5)所示;采用 Langmuir、Freundlich 等温线模型对 GPM 吸附重金属离子数据进行等温吸附模型研究,方程如式(6)、式(7)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (3)$$

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

$$q_t = k_t t^{1/2} + C \quad (5)$$

$$C_e/q_e = 1/bq_{\max} + C_e/q_{\max} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K + \ln C_e/n \quad (7)$$

式中: $q_t$  为在  $t$  时刻时的吸附量,mg/g; $q_e$  为平衡吸附量,mg/g; $k_1$  为拟一级速率平衡常数, min<sup>-1</sup>; $k_2$  为拟二级速率平衡常数, g/(mg·min); $k_t$  为速率平衡常数, mg/(g·min<sup>1/2</sup>); $C$  为无量纲,大小与边界层厚度有关; $C_e$  为溶液中吸附物的平衡质量浓度,mg/L; $q_{\max}$  为单层饱和最大吸附量,mg/g; $b$  为与吸附剂和被吸附物之间的吸附反应键能相关的吸附平衡常数, L/mg; $K$  和  $n$  分别为与吸附容量、吸附强度和自发性有关的弗氏常数, $K$  的单位为 (mg/g)/(L/mg)<sup>1/n</sup>,  $n$  无量纲。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的性质与表征

#### 2.1.1 组织结构

BFS 和 GPM 的 SEM 如图 1(a)~(d)所示。从图 1(a)、(b)可以看出,BFS 表面不规则,结构疏松,表明 BFS 的活性很高;从图 1(c)、(d)可以看出 GPM 具有丰富的孔道结构,其平均孔径为  $36.85 \mu\text{m}$ ,主要分散在  $10\sim 80 \mu\text{m}$  内[图 1(e)]。

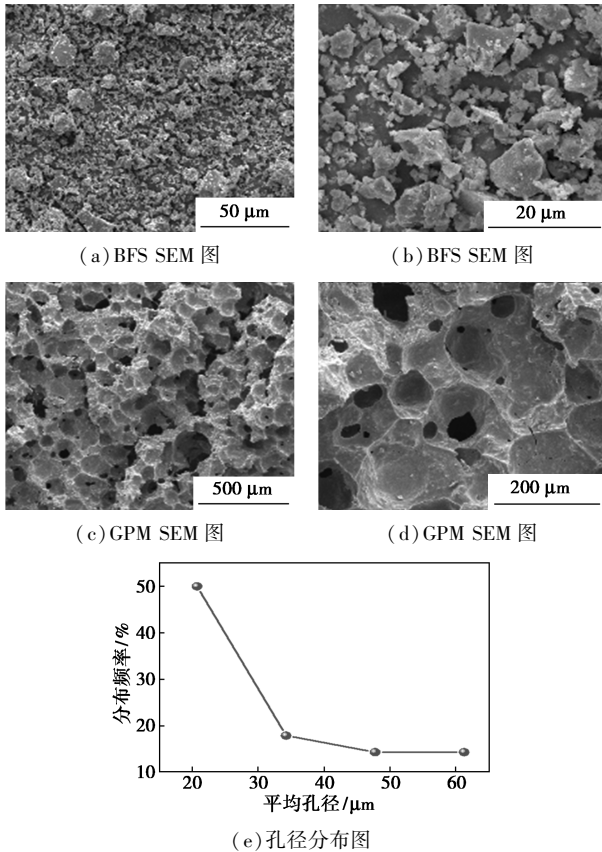


图 1 BFS 和 GPM 的 SEM 图与 GPM 的孔径分布图

#### 2.1.2 FT-IR 分析

BFS 和 GPM 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。GPM 在  $968 \text{ cm}^{-1}$  和  $711 \text{ cm}^{-1}$  附近出现吸收谱带,前者是由  $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$  ( $\text{T}=\text{Si}$  或  $\text{Al}$ ) 键的伸缩振动引起,后者是由  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  键的弯曲振动引起,表明该材料主要是以  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{AlO}_4]$  四面体为基本单元的三维网络状结构。在  $460 \text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的弯曲振动,这与试块中残留的 BFS 原料有关,这些峰对应 GPM 的主要谱带,表明了 GPM 结构的形成。在  $3445 \text{ cm}^{-1}$  和  $1650 \text{ cm}^{-1}$  处有明显的吸收谱,分别对应  $\text{O}-\text{H}$  键的不对称伸缩振动和  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动,这是由加入的碱激发剂和地聚

合物内部中的少量结合水引起的,在  $1426 \text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{CO}_3^{2-}$  不对称伸缩振动吸收带,这是由于 GPM 中的碱激发剂与空气中的  $\text{CO}_2$  发生反应生成碳酸钠或者碳酸氢钠所致。

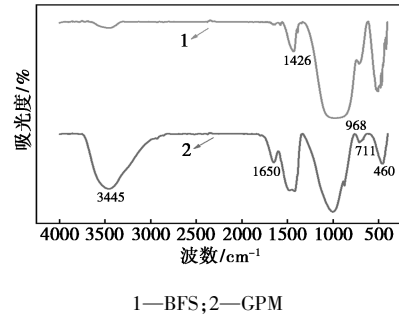


图 2 BFS 和 GPM 的 FT-IR 图

### 2.2 不同影响因素对 GPM 吸附重金属离子的影响

#### 2.2.1 投加量对 GPM 吸附重金属离子的影响

在质量浓度为  $100 \text{ mg/L}$  的金属离子液体中 ( $50 \text{ mL}$ ) 分别加入  $0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 \text{ g}$  GPM, 考察不同吸附剂投加量对吸附效果的影响,结果如图 3 所示。随着 GPM 投加量的增加,吸附剂对 3 种

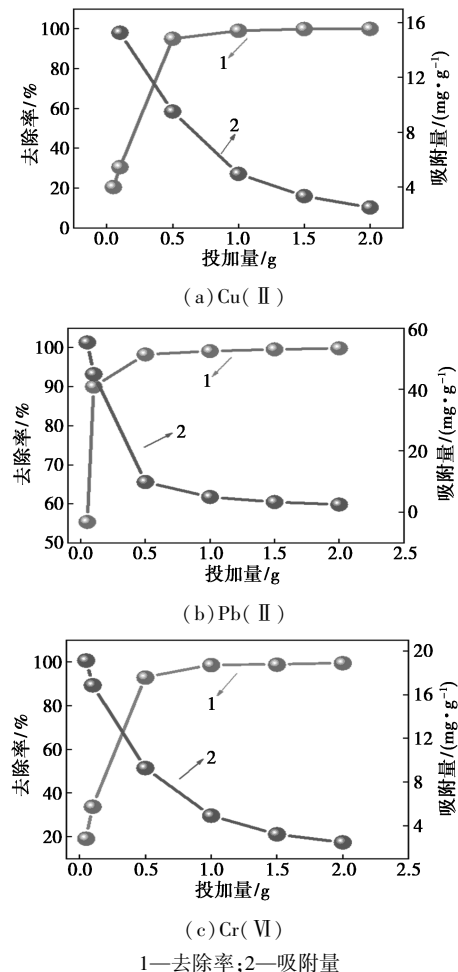


图 3 投加量对 GPM 吸附重金属离子的影响

重金属的去除率呈现急速上升而后平缓的趋势,原因是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 GPM 吸附的重金属离子减少,吸附剂活性位点不饱和度随之增加,导致去除率趋于平缓。吸附剂投加量为 2 g 时,吸附剂对 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI) 的去除率分别达到 99.94%、99.84%、99.36%,考虑到该材料的处理效果以及经济效益,对应 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI) 选取吸附剂投加量分别为 0.5、0.1、0.5 g 进行实验。

### 2.2.2 pH 对 GPM 吸附重金属离子的影响

在质量浓度为 100 mg/L 的 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI) 液体中分别加入 0.5、0.1、0.5 g GPM,用盐酸和 NaOH 溶液调节 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI) 的初始 pH,探究了溶液初始 pH 对重金属离子吸附性能的影响,结果如图 4 所示。由图 4(a)可知,随着 pH 从 1.0 增加到 6.0, Cu(II)、Pb(II) 吸附率显著增强后趋于下降,原因是吸附剂表面上活性位点的数量有限,当 pH 从 1.0 增加到 5.0 时,溶液中的  $H_3O^+$  浓度进一步降低,削弱了  $H_3O^+$  与 Cu(II)、Pb(II) 在吸附剂表面的竞争吸附;随着  $OH^-$  浓度增加, Cu(II)、Pb(II) 与其结合,在吸附剂表面形成沉淀, Cu(II)、Pb(II) 的去除率降低。由图 4(b)可知,随着 pH 从 1.0 增加到 14.0, Cr(VI) 吸附率急剧降低后趋于平缓,其原因主要有二:吸附剂表面  $H^+$  含量越高,与铬酸盐离子之间的静电吸引力越强,  $HCrO_4^-$  更容易被吸附,因此,强酸条件下 Cr(VI) 的

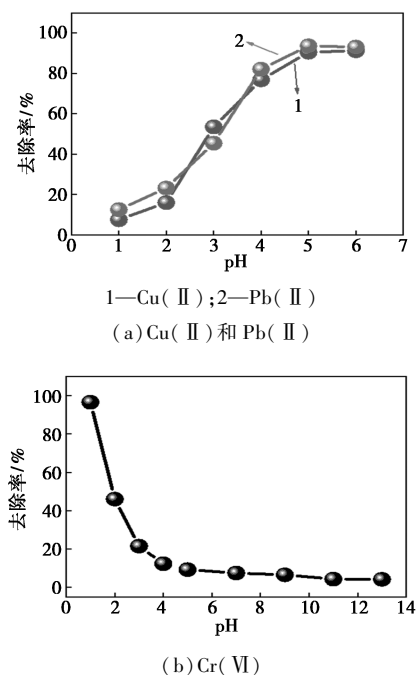


图 4 pH 对重金属离子去除率的影响

吸附效果较好;当 pH 逐渐增大时,溶液中的  $OH^-$  浓度增加,而吸附剂本身也是碱性材料,会进一步增加溶液中  $OH^-$  浓度,此时溶液中的 Cr(VI) 以  $CrO_4^{2-}$  形式存在,  $OH^-$  和  $CrO_4^{2-}$  存在竞争, GPM 表面更容易吸附  $OH^-$ , 因此,在 pH=2.0 之后的吸附率下降很快。综上可知,为避免 Cu(II)、Pb(II) 沉淀,并且考虑到材料的处理效果,吸附 Cu(II)、Pb(II) 的最佳 pH 为 5.0, 去除率分别为 91.25%、93.11%, 吸附 Cr(VI) 的最佳 pH 为 1.0, 去除率为 96.52%。

### 2.2.3 初始质量浓度和反应时间对 GPM 吸附重金属离子的影响

配制体积为 50 mL 初始质量浓度为 50、100、150、200、300 mg/L 和 400 mg/L 的重金属离子模拟液,分别调节 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI) 的 pH 至 5、5、1, 然后对应加入 GPM 0.5、0.1、0.5 g, 探究初始质量浓度和反应时间对重金属离子吸附性能的影响,结果如图 5 所示。随着反应时间的延长,3 种重

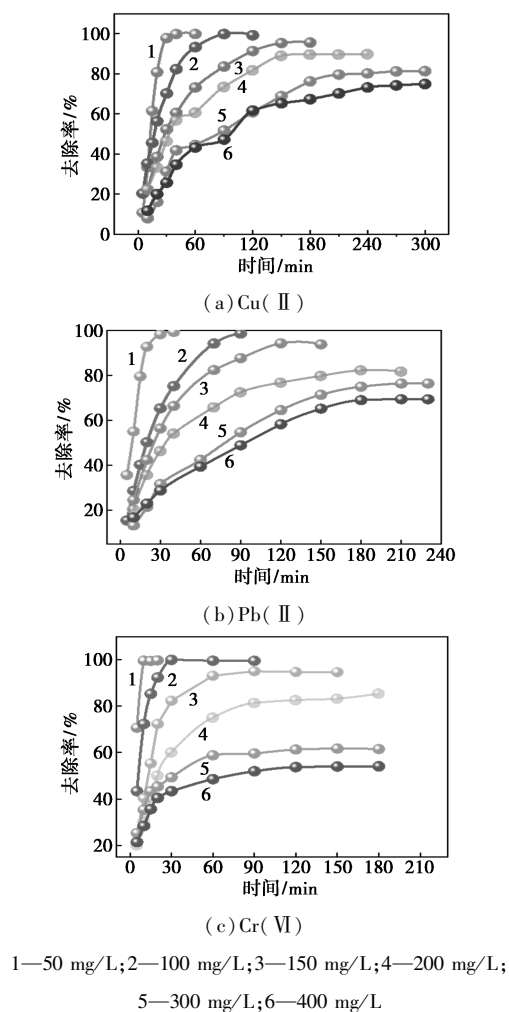
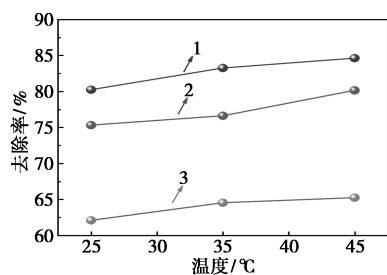


图 5 反应时间和初始质量浓度对重金属离子的影响

金属离子去除率增加;随着质量浓度的增大,去除率相应降低,吸附达到平衡的时间也相应延长。GPM 对 3 种重金属离子的吸附经历了 3 个过程:反应初期,去除重金属的速度与时间成直线递增关系,由于初期 GPM 表面积较大,能提供较多的活性吸附点,重金属离子浓度较高,具有较好的传质动力,因此,此阶段吸附速率快;反应中期,吸附速率逐渐放缓,随着时间的推移,多孔材料表面积较吸附前期减小,表面的活性吸附点随时间的增加逐渐减少,重金属离子的浓度降低,相互之间的推动力减弱,导致吸附速度降低;反应后期,吸附量基本保持不变,主要原因是 GPM 表面的活性吸附点被重金属离子完全占据,此时重金属离子浓度也达到临界点,基本去除干净,浓度差形成较小的传质动力导致吸附速率大幅度下降,吸附逐渐达到平衡。不同重金属离子浓度下,对 Cu( II ) 的去除率在 80% 以上、Pb( II ) 去除率在 70% 以上、Cr( VI ) 去除率在 50% 以上。

#### 2.2.4 温度对 GPM 吸附重金属离子的影响

调节初始质量浓度 100 mg/L 的 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 溶液 pH 分别为 5、5、1, 然后分别相应加入 GPM 0.5、0.1、0.5 g, 将锥形瓶放置在恒温振荡仪中, 分别调节恒温振荡仪温度为 25、35、45℃, 探究温度对重金属离子吸附性能的影响, 结果如图 6 所示。随着温度从 25℃ 升高到 45℃, 吸附剂对 3 种重金属的去除率逐渐增大。一些研究人员得出结论, 在较高温度下有利于对金属离子的吸收, 溶液温度的升高提高了吸附的程度和速率, 这表现为多孔结构和孔体积的增加, 从而加强了吸附过程<sup>[17]</sup>。另外, 样品内部的高温会导致水气化并形成微腔, 从而提高吸附能力。GPM 对 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 的最大去除率分别达到 85.65%、80.15%、65.25%。从 3 种重金属离子的去除率看, 温度对吸附剂的吸附效果影响不大, 因此, 从经济成本的角度考虑, 3 种重金属离子吸附实验在 25℃ 下进行。

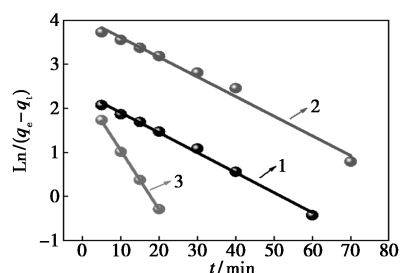


1—Cu( II ); 2—Pb( II ); 3—Cr( VI )

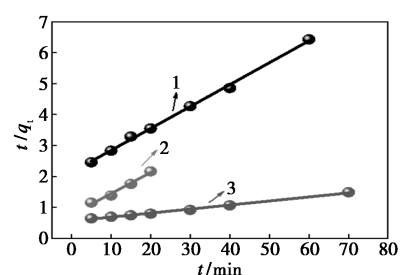
图 6 温度对重金属离子去除率的影响

#### 2.3 吸附动力学

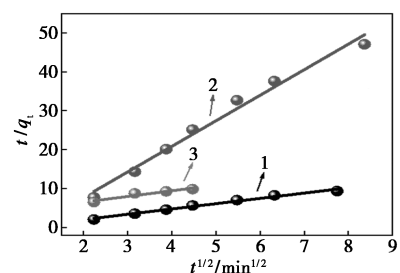
调节初始质量浓度 100 mg/L、温度为 25℃ 的 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 溶液 pH 分别为 5、5、1, 并分别相应加入 GPM 0.5、0.1、0.5 g, 对不同时间吸附容量进行测定, 通过动力学模型对实验数据进行拟合, 从而探讨其吸附机理, 拟合曲线和拟合参数如图 7 和表 2 所示。拟一级动力学模拟的相关系数依次为 ( $R^2_{Pb} = 0.9848$ ,  $R^2_{Cu} = 0.9955$ ,  $R^2_{Cr} = 0.9991$ ), 拟二级动力学模型的相关系数依次为 ( $R^2_{Pb} = 0.9931$ ,  $R^2_{Cu} = 0.9974$ ,  $R^2_{Cr} = 0.9781$ ), 明显高于颗粒内扩散模型的相关系数 ( $R^2_{Pb} = 0.9813$ ,  $R^2_{Cu} = 0.9823$ ,  $R^2_{Cr} = 0.9383$ ), 表明吸附过程不是由颗粒内扩散单一控制, 可能还存在液膜扩散等颗粒外扩散的控制机制, 表明粒子内扩散不是吸附过程中的限速步骤。此外, 拟一级模型计算的 Cr( VI ) 平衡吸附值 ( $q_{exp Cr} = 9.96$  mg/L)、拟二级模型计算的 Cu( II ) 和 Pb( II ) 平衡吸附值 ( $q_{exp Cu} = 9.99$  mg/L、 $q_{exp Pb} = 48.08$  mg/L) 与实验吸附结果 ( $q_e Cr = 10.84$  mg/g、 $q_e Cu = 10.10$  mg/g、 $q_e Pb = 52.84$  mg/g) 很好地匹配, 表明吸



(a) 拟一级模型



(b) 拟二级模型



(c) 内扩散模型

1—Cu( II ); 2—Pb( II ); 3—Cr( VI )

图 7 不同重金属离子的吸附动力学模型

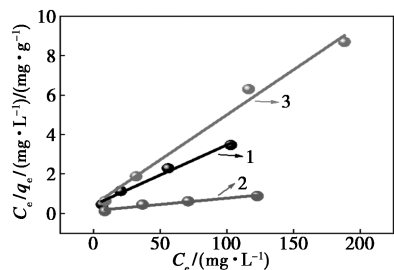
表 2 拟一级、拟二级和颗粒内扩散模型的  
吸附动力学参数

模型	参数	Cu( II )	Pb( II )	Cr( VI )
拟一级	$k_1/\text{min}^{-1}$	0.0454	0.0447	0.1340
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	10.53	57.63	10.84
	$R_1^2$	0.9955	0.9848	0.9991
拟二级	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.00459	0.000671	0.0682
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	10.10	52.84	14.66
	$R_2^2$	0.9974	0.9931	0.9781
内扩散	$k_i/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	1.3618	6.5713	2.2037
	$C$	0.7096	5.455	0.2346
	$R^2$	0.9823	0.9813	0.9383
$q_{\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		9.99	48.08	9.96

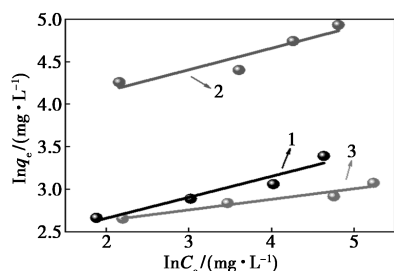
附剂吸附 Cu( II ) 和 Pb( II ) 的过程符合拟二级动力学, 吸附 Cr( VI ) 的过程符合拟一级动力学。

### 2.4 吸附等温线

吸附等温线如图 8 所示, 计算出的参数如表 3 所示。Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 的等温吸附数据在 Langmuir 等温模型中的相关系数  $R_{L_{Cu}}^2 = 0.9797$ 、 $R_{L_{Pb}}^2 = 0.9983$ 、 $R_{L_{Cr}}^2 = 0.9838$ , 均高于 Freundlich 模型拟合的相关系数  $R_{F_{Cu}}^2 = 0.9041$ 、 $R_{F_{Pb}}^2 = 0.8213$ 、 $R_{F_{Cr}}^2 = 0.9094$ , 表明吸附剂对 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 的吸附过程是单层的。此外, 经 Langmuir 吸附等温式计算出的 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 最大理论吸附量  $q_{\text{max}}$  分别为 32.73、156.98、21.88 mg/g。



(a) Langmuir



(b) Freundlich

1—Cu( II ) ; 2—Pb( II ) ; 3—Cr( VI )

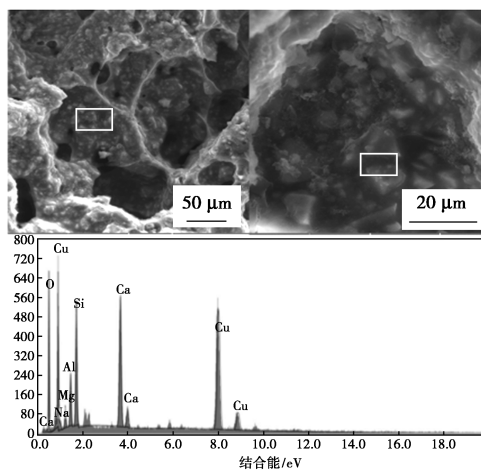
图 8 GPM 对重金属离子的吸附等温线拟合

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

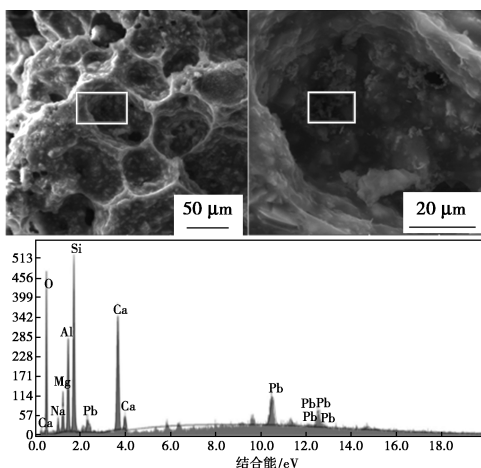
模型	参数	Cu( II )	Pb( II )	Cr( VI )
Langmuir	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	32.73	156.98	21.88
	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.0729	0.0458	0.1060
	$R_L^2$	0.9797	0.9983	0.9838
Freundlich	$K/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	8.72	38.35	
	$1/n/[(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}]$	0.2426	0.2525	0.1243
	$R_F^2$	0.9041	0.8213	0.9094

### 2.5 吸附机理

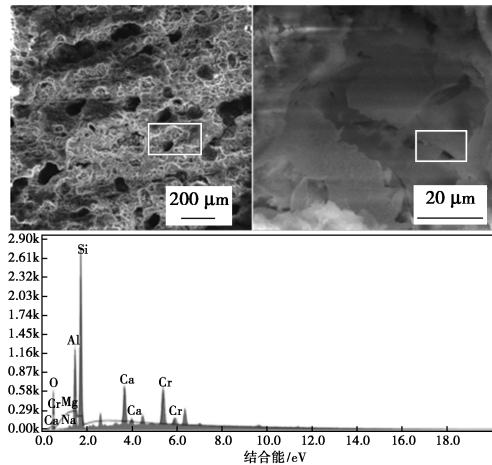
GPM 吸附重金属离子前后的 SEM 和 EDS 如图 9 和表 4 所示。在吸附之前, GPM 的表面是多孔的; 吸附 Cu( II )、Pb( II ) 后, GPM 表面有大量的沉积物和颗粒状的晶体, 这可能是由于大量 Cu( II )、Pb( II ) 在 GPM 表面富集。图 9(c) 中, GPM 表面的孔被大量破坏, 这表明 GPM 在强酸下孔结构易被破坏。从表 4 中可以看出, 吸附前, GPM 所含主要元素是 O、Si、Ca、Al、Mg、Na, 吸附后, 分别增加了 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI ) 元素, 这说明 GPM 可以有效吸附 Cu( II )、Pb( II )、Cr( VI )。



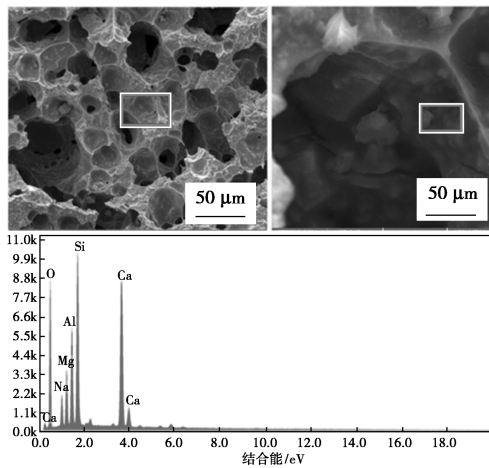
(a) 吸附 Cu( II ) 后



(b) 吸附 Pb( II ) 后



(c) 吸附 Cr( VI) 后



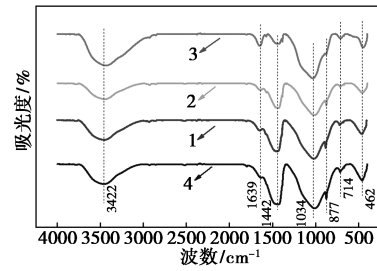
(d) 吸附前

图 9 GPM 吸附重金属离子前后 SEM 图

表 4 GPM 吸附前后的能谱分析

元素	吸附前		吸附 Cu(II)后		吸附 Pb(II)后		吸附 Cr(VI)后	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
O	49.70	64.24	36.81	59.64	38.74	67.60	45.22	63.37
Si	14.28	10.52	10.14	9.38	9.42	9.37	19.02	15.19
Ca	14.76	7.61	10.81	6.93	10.18	7.09	4.86	2.72
Al	8.98	6.88	5.85	5.62	6.09	6.30	11.39	9.46
Mg	6.10	5.19	3.29	3.50	2.95	3.39	0.93	0.85
Na	6.18	5.55	1.91	2.16	1.72	2.09	0.72	0.70
Cu	0	0	31.19	12.72	0	0	0	0
Pb	0	0	0	0	30.89	4.16	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	15.25	7.22

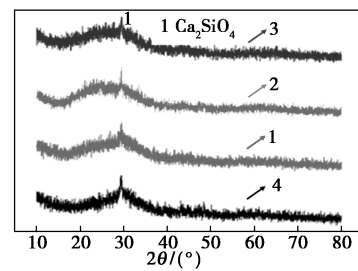
GPM 吸附重金属离子前后的 FT-IR 如图 10 所示。吸附前后仅有个别峰出现了漂移,表明 GPM 吸附重金属离子后,结构与组分没有发生太大变化。



1—吸附 Cu( II) 后;2—吸附 Pb( II) 后;3—吸附 Cr( VI) 后;  
4—吸附前

图 10 GPM 吸附重金属离子前后 FT-IR 图

GPM 吸附重金属离子前后的 XRD 图如图 11 所示。GPM 吸附前后的主要特征峰相似,晶相为  $Ca_2SiO_4$ ,各产物衍射峰的位置并未产生偏移,吸附后与吸附前 GPM 的 XRD 图没有显著差异,表明吸附后未有新的产物生成。



1—吸附 Cu( II) 后;2—吸附 Pb( II) 后;3—吸附 Cr( VI) 后;  
4—吸附前

图 11 GPM 吸附重金属离子前后 XRD 图

根据动力学拟合结果,地聚合物对 Cu( II)、Pb( II) 主要的吸附作用为化学吸附。由 FT-IR 分析可知,所形成的地聚合物的四面体结构中铝氧四配位体呈电负性,对 NaOH 溶液中的  $Na^+$  具有吸引作用。根据表 4 可知,吸附 Cu( II) 和 Pb( II) 后,  $Na^+$  含量变少,溶液中的 Cu( II) 和 Pb( II) 与地聚合物四面体结构中的  $Na^+$  进行交换。而吸附 Cr( VI) 时,溶液处于强酸条件,溶液中的 Cr( VI) 主要以  $HCrO_4^-$  的形式存在,吸附剂表面  $H^+$  离子含量越高,使得带正电的吸附剂表面与  $HCrO_4^-$  之间的静电吸引力越强,即  $HCrO_4^-$  更容易被吸附剂吸附。

### 3 结论

本研究通过采用工业固废高炉镍铁渣制备多孔地聚合物吸附剂应用于去除废水中的重金属。通过研究发现该吸附剂对 Cu( II)、Pb( II) 和 Cr( VI) 均具有良好的吸附性能,最大理论吸附量分别为 32.73、156.98、21.88 mg/g。吸附剂对溶液中的

Cu(II)和Pb(II)为物理化学协同作用,主要表现为与地聚合物四面体结构中的 $\text{Na}^+$ 进行离子交换;对Cr(VI)吸附为物理吸附,表现为带正电的吸附剂与带负电的 $\text{HCrO}_4^-$ 通过静电力及络合作用吸附。本文制备的地聚合物吸附剂在为高炉镍铁渣资源化利用提供新思路的同时,还达到了以废治废的目的,具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Maleki A, Hajizadeh Z, Sharifi V, et al. A green porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 215: 1233–1245.
- [2] Liang K, Yang G, Wang X Q, et al. Development of effective porous geopolymer adsorbent with high strength for  $\text{Cu}^{2+}$  removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 449: 141752.
- [3] Fei Y, Hu Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139077.
- [4] Saleh T A, Mustaqeem M, Khaled M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2022, 17: 100617.
- [5] Rajendran S, Priya A K, Kumar P S, et al. A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135146.
- [6] Xiang H, Min X, 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.
- [7] Hu X, Yan L, Wang Y, et al. Self-assembly of binary oppositely charged polysaccharides into polyelectrolyte complex hydrogel film for facile and efficient  $\text{Pb}^{2+}$  removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124189.
- [8] 李望,白雪雨,朱晓波.以赤泥为原料制备聚合铝铁絮凝剂进行高浊度废水处理的综合性实验 [J]. *实验技术与管理*, 2022, 39(1): 126–129.
- [9] Nafi A W, Taseidifar M. Removal of hazardous ions from aqueous solutions: Current methods, with a focus on green ion flotation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 319: 115666.
- [10] Yang L, Hu W, Chang Z, et al. Electrochemical recovery and high value-added reutilization of heavy metal ions from wastewater: Recent advances and future trends [J]. *Environment International*, 2021, 152: 106512.
- [11] 龙雪莲,刘品祯,石开仪,等.核桃壳制备生物炭及其对矿井水中铜、锌、铬离子的吸附研究 [J]. *河南化工*, 2024, 41(6): 5–8, 14.
- [12] Elboughdiri N. The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu(II), Pb(II) and Cd(II), from industrial wastewater [J]. *Cogent Engineering*, 2020, 7(1): 1782623.
- [13] Mariana M, HPS A K, Mistar E M, et al. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 102221.
- [14] Ghani U, Hussain S, Imtiaz M, et al. Laterite clay-based geopolymer as a potential adsorbent for the heavy metals removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(11): 874–884.
- [15] Cilla M S, Colombo P, Morelli M R. Geopolymer foams by gelcasting [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 5723–5730.
- [16] 邵周军,周新涛,黄静,等.电炉镍铁渣在化学键合陶瓷材料中的应用研究现状与展望 [J]. *现代化工*, 2020, 40(8): 44–48.
- [17] Sindhunata, Deventer J V, Lukey G C, et al. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(10): 3559–3568. ■

(上接第 174 页)

### 3 结论

本研究通过操作简单、条件温和、无污染的溶液浸渍表面改性法制备了一种新型仿生磁性纳米破乳剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{EDEP}$ 。实验表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{EDEP}$  在破乳剂质量浓度 600 mg/L、破乳时间 80 min、破乳温度 60℃ 时可有效破坏乳液的稳定结构,实现油水高效分离,其破乳效率最高可达 99.55%,显著优于传统破乳剂。在外部磁场的作用下可实现循环回收利用,最高可回收利用 8 次,且破乳效率均大于 99%,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}-\text{EDEP}$  具有良好的循环利用性。

### 参考文献

- [1] 杨瑞,张翻.含油废水处理技术进展 [J]. *当代化工*, 2018, 47(8): 1695–1697, 1701.
- [2] 王众.聚醚类原油破乳剂的改性及其性能的研究 [D]. 石河子:石河子大学, 2019.
- [3] Al-Janabi O Y T, Abdulkareem H A, Waheed I F, et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  functionalized PEG-PPG-PEG triblock copolymer-grafted graphene oxide as novel magnetic nanodemulsifier for water-in-crude oil emulsion separation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 676: 132228.
- [4] 黄志明.纳米破乳剂的制备及其在原油乳液中的破乳性能研究 [D]. 荆州:长江大学, 2019.
- [5] 李哲,张临,刘超,等.磁性碳纳米球破乳剂的制备及性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(12): 146–149.
- [6] 贾新磊,李哲,常小妮,等. CNTs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性破乳剂的制备及性能研究 [J]. *油田化学*, 2022, 39(2): 360–365.
- [7] 涂福琳,于小荣,魏晓静,等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{PEI}$  磁化破乳剂的制备及性能研究 [J]. *合成化学*, 2020, 28(12): 1065–1069.
- [8] 龙彪.磁性纳米破乳剂的制备及其对含固体颗粒原油乳液的破乳研究 [D]. 大庆:东北石油大学, 2022.
- [9] Husain A, Al-Harhi M A. Chemical treatment of oilfield wastewater and the effect of temperature on treatment efficiency: A review [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 220: 111089. ■