

钢渣基多孔材料吸附重金属 Pb(II) 性能及机理

张晓晖¹, 王美丽^{1*}, 贺韵旨¹, 李丹¹, 黄敏慧¹, 何林峰²

(1. 北京经济管理职业学院, 北京 100102;

2. 河南省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:以钢铁冶炼过程排放的钢渣(SP)为原料,通过碱激发法制备多孔吸附剂(SPPA)。系统考察了溶液初始 pH、吸附剂投加量、反应时间和重金属 Pb(II) 溶液浓度对 Pb(II) 吸附性能的影响,并利用动力学模型和等温线模型进行数据拟合分析了其吸附行为,同时采用 XRD、FT-IR、TEM、BET 等表征吸附剂性质。结果表明,所制 SPPA 吸附剂环境安全性良好,在 Pb(II) 离子质量浓度 100 mg/L、吸附时间 240 min、温度 25°C 和 pH 为 5 条件下,SPPA 投加量超过 0.2 g/L 时,Pb(II) 去除率达 85% 以上。根据 Langmuir 等温线模型预测 SPPA 的最大 Pb(II) 吸附容量可达 1 747 mg/g。SPPA 是一种外层为非晶态物质、内部为晶态相的核-壳结构吸附剂,高比表面积(148.81 m²/g)为重金属的去除提供了更多的位点,丰富的孔隙结构(总孔容 0.158 9 cm³/g)有助于重金属离子的扩散和传输。Pb(II) 高效吸附是物理吸附与化学吸附共同作用的结果。

关键词:钢渣;多孔吸附剂;Pb(II);吸附性能;机理

中图分类号:X5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0221-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.035

Adsorption performance and mechanism of steel slag-based porous materials for Pb(II) removal

ZHANG Xiao-hui¹, WANG Mei-li^{1*}, HE Yun-zhi¹, LI Dan¹, HUANG Min-hui¹, HE Lin-feng²

(1. Beijing Institute of Economics and Management, Beijing 100102, China; 2. Henan Provincial Key Laboratory for Ore-forming Geological Process and Resource Utilization of Metal Minerals, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Steel slag-based porous adsorbent (SPPA) is prepared from steel slag discharged from the steel smelting process. The influences of initial solution pH, SPPA dosage, reaction time, and Pb(II) concentration in solution on adsorption performance of SPPA to Pb(II) are systematically investigated. The adsorption behavior is analyzed through using kinetic and isotherm models to conduct data fitting, and the properties of SPPA are characterized by means of XRD, FTIR, TEM, and BET. It is indicated that the prepared SPPA exhibits good environmental safety. The removal efficiency of Pb(II) exceeds 85% over an SPPA dosage above 0.2 g/L under the conditions such as a Pb(II) concentration of 100 mg/L, an adsorption time of 240 min, 25°C, and a pH value of 5. According to the Langmuir isotherm model, the maximum Pb(II) removal capacity of SPPA is predicted to be 1,747 mg/g. SPPA is identified as a core-shell structural adsorbent with an amorphous outer layer and a crystalline inner phase, presenting a high specific surface area (148.81 m²/g) which provides more adsorption sites for removing heavy metals. Its rich porous structure, with a total pore volume of 0.158 9 cm³/g, facilitates the diffusion and transport of heavy metal ions. The efficient adsorption of Pb(II) is attributed to the combined action of physical adsorption and chemical adsorption.

Key words: steel slag; porous adsorbent; Pb(II); adsorption performance; mechanism

钢渣是钢铁工业生产过程中产生的一种固体废弃物。据估算,每生产 1 t 钢铁约产生 0.1~0.25 t 钢渣。全球每年钢铁产量约为 18 亿 t,这意味着钢渣的年排放量约为 1.8 亿~4.5 亿 t。其中,中国作为全球最大的钢铁生产国,每年排放的钢渣超过 1 亿 t^[1-3]。若这些钢渣得不到妥善处理,不仅会占用大量的土地资源,还会对环境造成严重的污染,尤

其是在土地资源紧张和环境问题日益严峻的背景下,钢渣处理问题显得尤为突出。

传统的钢渣处理方法如制备水泥^[4-6]、混凝土^[7-9]、道路基础材料^[10]等,虽然一定程度上实现了钢渣的资源化利用,但其经济效益和环境效益均有限,未能充分发挥钢渣的潜在价值。因此,近年来研究者们开始探索钢渣的高附加价值利用途径,如

收稿日期:2024-08-07;修回日期:2025-07-16

基金项目:中国高等教育学会 2022 重点课题(22SZH0208);北京经济管理职业学院科技创新团队(22KJTD01)

作者简介:张晓晖(1971-),男,博士,教授,主要从事岩石及矿物材料学研究,zhangxiaohui@biem.edu.cn;王美丽(1986-),女,博士,副教授,主要从事岩石及矿物材料学研究,通讯联系人,t0304520@163.com。

有价金属的提取^[11-12]、微晶玻璃^[13-14]及功能性材料吸附剂的制备^[15-16]及其应用等。这些新兴方法不仅旨在提高钢渣的资源化利用效率,更希望通过创新性的应用实现其在环境治理中的潜在价值。

当前,随着环境污染问题日益加剧,尤其是重金属如 Pb(II) 等对生态系统和人体健康构成严重威胁,如何结合大宗固废(如钢渣)的资源化利用来协同改善重金属污染,成为了研究的热点。水化硅酸钙(CSH)作为普通硅酸盐水泥最主要的水化产物,因其高比表面积和多孔结构,在吸附重金属离子方面展现出优异性能,因此备受关注^[17-19]。如 Zak 等^[20]和 Zhao 等^[21]分别以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、正硅酸乙酯(TEOS)作为钙、硅源,通过溶胶-凝胶法或超声振动/磁力搅拌成功合成了 CSH,并在吸附水体中重金属 Ni(II)、Zn(II)、Cd(II)、Pb(II)、Cu(II) 方面展现出显著效果。然而,传统 CSH 的制备过程复杂,且所用化学纯态硅源和钙源价格高昂,限制了其大规模应用。因此,利用富含钙、硅质的固体废弃物制备低成本、高质量的 CSH 成为重要研究方向。已有研究成功利用高炉矿渣^[22]、粉煤灰^[23]等废弃物制备出 CSH,这表明同样富含钙、硅的钢渣在 CSH 制备方面也具有巨大潜力。基于此,本文提出以钢渣作为原料,通过碱激发法制备多级孔水化硅酸钙吸附材料(SPPA);通过重金属 Pb(II) 吸附实验,全面评估材料的吸附性能,探讨其在重金属污染治理中的应用潜力。以期为钢渣的高效利用和环境治理提供新的思路和技术路径。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验所用钢渣(SP)取自某钢铁冶炼厂,为黑色固体硬块。通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析其化学组成,结果见表 1。由表 1 可知,SP 主要由钙、铁、硅、锰、镁和铝等成分组成。X 射线衍射(XRD)图谱(图 1)显示,SP 主要以方铁矿(FeO)、磁铁矿(Fe_3O_4)、氧化铁钙($\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$)、钙镁铝硅酸盐($\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$)、橄榄石(Ca_2SiO_4)、钙铁榴石 [$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_2$]、硅钙石($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$)、碳酸钙(CaCO_3) 结晶矿物相和无定形相赋存(图 1)。

表 1 SP 的主要化学组成 wt%

组成	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	其他
含量	35.72	22.24	15.17	6.20	5.53	4.26	10.88

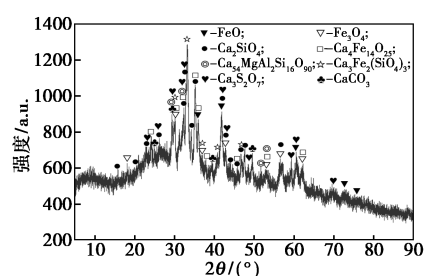


图 1 SP 的 XRD 谱图

所用试剂 NaOH(分析纯)、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯)均购买于天津市风船化学试剂科技有限公司;水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, 模数 $n \approx 3.17$, 工业级)购买于广州穗欣化工有限公司。

1.2 SPPA 制备

将 SP 置于 60℃ 鼓风干燥箱中烘干至质量恒定,经球磨机机械球磨 3 h 过 180 目筛,得到粉末。称取 18 g 水玻璃加入至装有 30 mL 4 mol/L NaOH 溶液的烧瓶中搅拌 10 min 配制碱活化液,再在混合液中加入 10 g 的粉末,油浴加热至 80℃,搅拌反应 8 h 后,8 000 r/min 离心收集固体产物,去离子水洗涤至中性、干燥,得到 SPPA。

1.3 吸附实验

准确称取 1.599 9 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用去离子水充分溶解后转移至 1 000 mL 的容量瓶中经定容、摇匀配制 1 000 mg/L 的重金属 Pb(II) 母液,根据设定的实验方案将其稀释为质量浓度 25~550 mg/L。取 50 mL 待处理 Pb(II) 溶液于锥形瓶中,并采用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节至设定 pH(pH 范围为 2~6),然后加入一定量 SPPA(10~50 mg)摇匀放置于恒温水平振荡器(SHA-B)进行振荡(振幅 130 次/min)吸附,反应至规定时间进行取样、过滤,滤液中剩余 Pb(II) 浓度采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP)测定。每个研究方案进行 3 组平行实验,最终实验结果取平均值。SPPA 对 Pb(II) 的吸附率和吸附容量计算公式如式(1)、式(2)所示。

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

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (2)$$

式中:R 为吸附剂对 Pb(II) 的去除率,%; C_0 为吸附前 Pb(II) 的初始质量浓度,mg/L; C_t 为吸附 t 时刻下滤液中 Pb(II) 剩余质量浓度,mg/L; q_t 为吸附时间 t 时刻时的吸附容量,mg/g; V 为所处理 Pb(II) 溶液的体积,L; m 为添加的吸附剂质量,g。

吸附动力学和吸附热力学实验数据获取步骤:配制质量浓度范围为 25~550 mg/L 的模拟含

Pb(II) 废水,并将其 pH 调至 5 左右,分别量取体积为 50 mL 待处理样于锥形瓶中,加入 0.1、0.2 或 1 g/L 吸附剂,在温度为 25℃、振幅为 130 次/min 的条件下进行吸附实验,测其不同吸附时间下溶液剩余 Pb(II) 浓度,直至吸附达到平衡为止。

基于上述实验结果,分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合不同吸附时间的实验数据,以此描述 SPPA 对 Pb(II) 的吸附行为,方程如式(3)和式(4)所示^[24-25]。采用 Langmuir、Freundlich 两种等温线模型对 SPPA 吸附 Pb(II) 数据进行等温吸附模型研究,方程如式(5)和式(6)所示^[26]。

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

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

$$q_e = (q_{\max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

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

式中: q_t 为吸附时间 t 时刻时的吸附容量,mg/g; t 为吸附时间,min; q_e 为吸附达平衡时的吸附容量,mg/g; k_1 为准一阶速率平衡常数,1/min; k_2 为准二阶速率平衡常数,g/(mg·min); q_{\max} 为单分子层吸附时的最大吸附容量,mg/g; C_e 为吸附平衡时质量浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 常数(L/mg); K_F 为 Freundlich 常数,[mg/g][L/mg]^{1/n};1/n 是与吸附强度有关的特征常数。

1.4 测试与表征

采用英国 Malvern 公司 Nano ZS90 型 Zeta 电位分析仪测试吸附剂表面带电情况。采用德国布鲁克科技有限公司生产的 Bruker D8 Advance 衍射仪采集 XRD 图谱,扫描范围 10°~90°,Cu K_{α1} 射线(λ 射波长为 1.540 6 Å,1 Å=0.1 nm),管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速度 10(°)/min。采用美国 FEI Talos-F200S 型透射电子显微镜(TEM)表征样品的微观结构特征,并使用 DigitalMicrograph 软件对 TEM 图像进行分析。通过 X 射线能谱(EDS)确定选定区域的化学元素组成及含量。采用德国 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)通过 KBr 压片法,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内分析样品基团变化,光谱分辨率 4 cm⁻¹。采用美国 Micromeritics ASAP 2020 气体吸附仪进行样品的 N₂ 吸附/脱附实验,脱气环境温度 80℃,最大脱气持续时间 4 h。

2 结果和讨论

2.1 多孔吸附剂的结构性性质

SP 和 SPPA 的结构性性质表征如图 2 所示。如图 2(a) 所示,样品在 3 450、1 637、1 428~1 450、

876~1 002、570、451~515 cm⁻¹ 处出现吸收峰。位于 3 450 cm⁻¹ 相对较宽的信号吸收峰是水分子的 O—H 伸缩振动,1 637 cm⁻¹ 处吸收峰是由吸附水的 O—H 弯曲振动引起^[27-28]。在 SP 原样中,1 428~1 450 cm⁻¹ 位置处的吸收峰归属于 CO₃²⁻ 的振动^[3],结合 XRD 分析结果该吸收峰与碳酸钙有关;876、515 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应硅氧四面体(Si—O)的非对称伸缩振动和弯曲振动,与硅酸盐矿物[如 Ca₅₄MgAl₂Si₁₆O₉₀、Ca₂SiO₄、Ca₃Fe₂(SiO₄)₂、Ca₃Si₂O₇] 有关;而

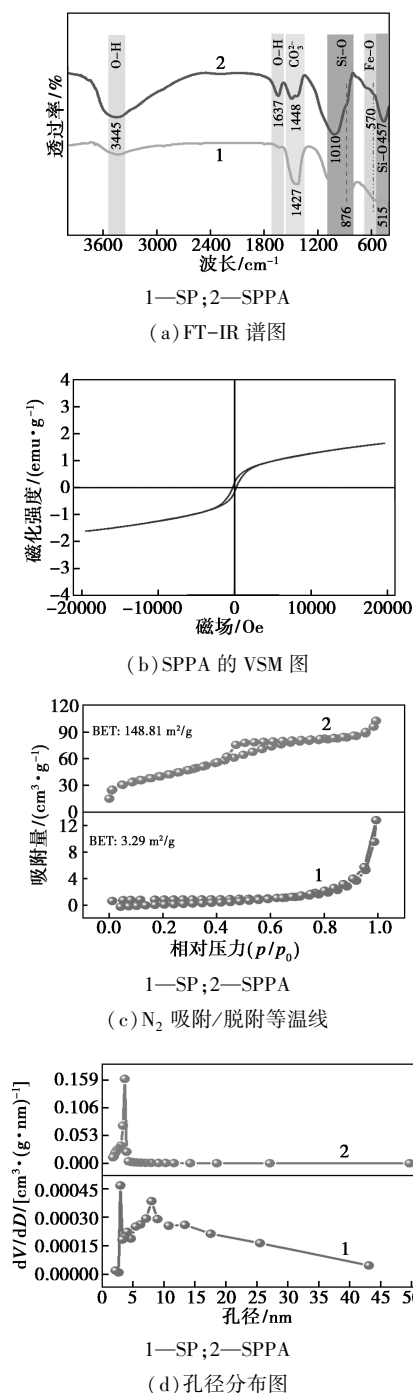


图 2 SP 和 SPPA 的结构性性质表征

570 cm^{-1} 属于 Fe—O 的振动吸收峰,表明有铁相矿物存在。SP 经碱活化,3 450、1 637 cm^{-1} 处吸收峰增强,且在 457、1 002 cm^{-1} 处出现了 CSH 典型的特征吸收峰,表明 SP 在碱作用下生成了 CSH^[27-29]; 570 cm^{-1} 处 Fe—O 伸缩振动吸附峰无明显变化,说明产物中仍有铁氧化物存在。从图 2(b) SPPA 的磁滞回线(VSM)可以看出,其对变化的磁场始终具有较强的磁响应且磁滞回线窄,表现为软磁材料,饱和磁化值约 2.0 emu/g 。磁导率高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。

SP 结构状态的改变有可能改变其孔隙结构和比表面积,为此对 SP 和 SPPA 进行了 N_2 吸附/脱附实验,结果如图 2(c) 和图 2(d) 所示。从图 2(c) 可以看出,SPPA 在相对压力 $p/p_0 < 1$ 范围内,吸附量显著增加,表明其在此阶段主要进行单层吸附,反映了其微孔结构的特征;在 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.8$ 范围内出现 H4 滞后环,表明 SPPA 同时存在介孔结构;在更高相对压力下,等温线急剧上升,这反映了多层吸附和毛细凝聚现象。由图 2(d) 和表 2 可知,SPPA 的平均孔径为 4.27 nm,其中微孔主要集中在 1.48 nm 左右,孔径分布进一步证实了 SPPA 是多级孔结构吸附剂。SPPA 的总孔容达 0.1589 cm^3/g ,远高于 SP(0.0198 cm^3/g)。可见碱激发过程显著增加了 SPPA 的比表面积及丰富了孔隙结构,增加的比表面积提供了更多的吸附位点,而多级孔结构则有助于重金属离子的扩散和传输。

表 2 SP 和 SPPA 样品的比表面积及孔结构参数

样品	$S_{\text{BET}}^{①}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{②}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{②}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}^{②}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
SP	3.29	0.0198	0.0010	0.0188	24.0407
SPPA	148.81	0.1589	0.0004	0.1585	4.2716

注:① S_{BET} 代表 BET 比表面积;② V_{total} 、 V_{micro} 、 V_{meso} 分别代表总孔容、微孔孔容、介孔孔容。

为更好地获取吸附剂 SPPA 的微观结构特征,图 3 展示了吸附剂 SPPA 的 TEM 和高分辨率 TEM (HRTEM) 图像。

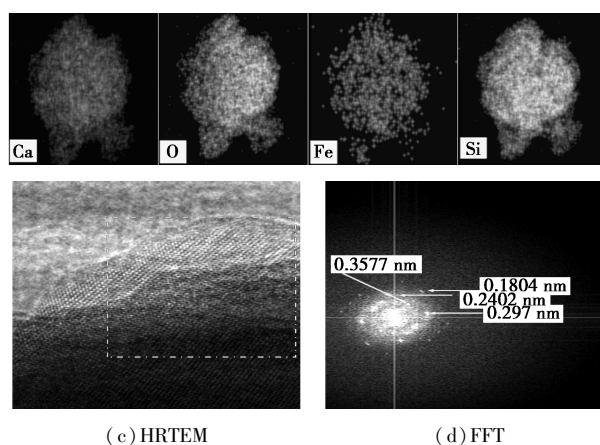
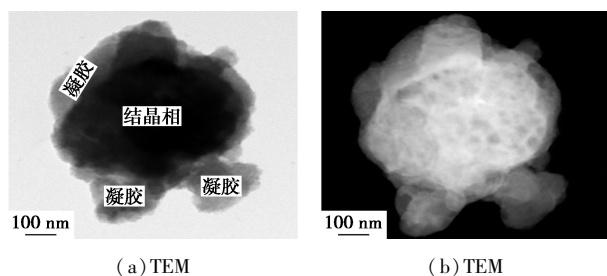
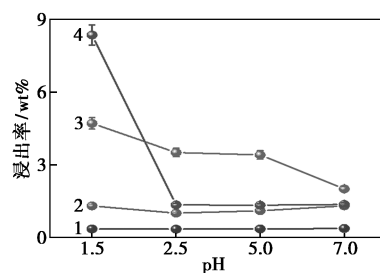


图 3 吸附剂 SPPA 的 TEM、HRTEM 和 FFT 图像

由图 3(a) 和图 3(b) 可知,SPPA 是由不同尺寸的纳米片层层堆叠而成,通过 HRTEM 观察[图 3(c)]到 SPPA 外层为非晶相,结合 FT-IR 分析结果推测其为 CSH 凝胶相,而内部能清晰看到晶格条纹,表明存在一定量的结晶相。根据 Mapping 图发现,Ca、O 与 Si 元素均匀分布,而 Fe 元素主要集中于内部,说明 SPPA 结晶相主要为铁矿相,有可能是未反应的方铁矿、磁铁矿、氧化铁钙、钙铁榴石等矿相。通过 DigitalMicrograph 软件对 TEM 图像进行处理得到 FFT 图像[图 3(d)]。在 FFT 图像中显示了多组 d 值,同样证实了存在多种晶相物质,而 d 值为 0.24 证实了 Fe_3O_4 的存在,该结果佐证了材料具有一定磁化强度,在重金属吸附过程中有利于回收。综上,SPPA 的形成过程可以推测为碱激发剂从 SP 表面向内部扩散侵蚀,使 SP 颗粒逐渐破裂,Ca—O 和 Si—O 等键断裂,并在碱性介质中重组形成 CSH 凝胶,包裹在未完全反应的 SP 颗粒表面,形成了外层非晶态物质、内部晶态相的核-壳结构吸附剂。

此外,按照 HJ/T 299—2007《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》对 SPPA 吸附剂的安全性进行了评价,如图 4 所示。由图 4 可知,SP 中所含重金属如 As、Pb、Cu、Zn 等离子体的浸出浓度均低于



1—As * 10⁻⁴; 2—Pb * 10⁻⁵; 3—Cu * 10⁻³; 4—Zn * 10⁻³

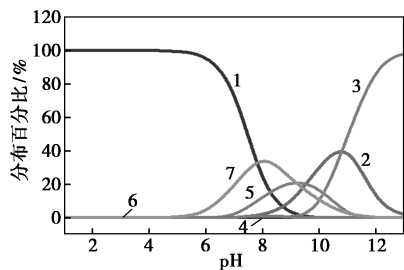
图 4 SPPA 环境安全性评价

GB 5085.3—2007 危险固废浸出毒性标准 [As (5 mg/L)、Pb (5 mg/L)、Cu (100 mg/L)、Zn (100 mg/L)],且各重金属离子浸出率都比较低,基本可忽略不计,说明 SPPA 吸附剂具有优异的水稳定性和环境安全性。

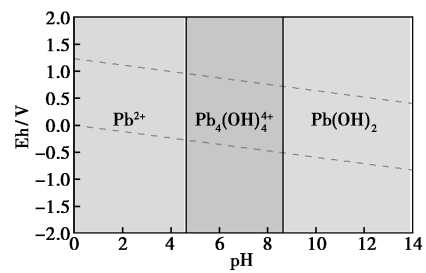
2.2 Pb(II) 吸附性能

pH 显著影响溶液中重金属的物种分布和吸附剂表面电荷性质。为此通过 Visual MINTEQ 和 HSC 程序分析了不同液相环境中 Pb(II) 的化学形态和转变行为,如图 5(a) 和图 5(b) 所示。图 5(a) 为 Pb(II) 质量浓度 100 mg/L 下不同 pH 液相环境中 Pb(II) 物种存在形态。由图 5(a) 可知,Pb(II) 在水体中主要以 Pb^{2+} 、 $Pb(OH)_{2(aq)}$ 、 $[Pb(OH)_3]^-$ 、 $[Pb_2(OH)_3]^+$ 、 $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ 、 $[Pb_3(OH)_4]^{4+}$ 和 $PbOH^+$ 的形式存在;pH<6,Pb(II) 主要以 Pb^{2+} 形态存在,该 pH 范围内 Pb^{2+} 占比 97% 以上;pH>6, Pb^{2+} 含量急剧降低,而 $Pb(OH)_{2(aq)}$ 、 $[Pb(OH)_3]^-$ 、 $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$ 、 $PbOH^+$ 含量呈现不同程度的增长;当 pH>12,Pb(II) 主要以 $[Pb(OH)_3]^-$ 化学形态存在。结合 Pb-H₂O 的电化学势-pH 图 [Eh-pH,图 5(b)] 可直观了解 Pb 各形态化合物或离子物种的相互平衡情况,发现在 pH>8.5 的碱性环境中 Pb(II) 可转变为 $Pb(OH)_2$ 沉淀,为避免假性吸附,选定 pH=2~6 开展不同初始 pH 对 SPPA 吸附 Pb(II) 的影响实验。

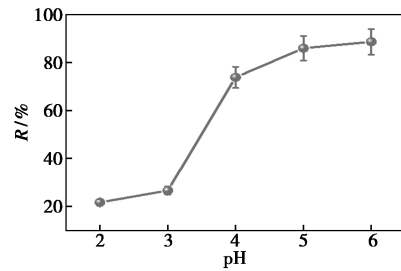
在 Pb(II) 质量浓度 100 mg/L、SPPA 投加量 0.2 g/L、吸附时间 240 min 和温度 25℃ 的条件下讨论了溶液初始 pH (pH=2、3、4、5、6) 对 SPPA 吸附 Pb(II) 性能的影响,结果如图 5(c) 所示。由图 5(c) 可知,SPPA 对 Pb(II) 的去除能力随 pH 增大呈增大趋势,pH 为 2 时,SPPA 对 Pb(II) 的吸附率仅为 23%,pH 为 6 时,吸附率接近 90%。SPPA 对 Pb(II) 的吸附在低 pH 下表现出低吸附率,而高 pH 下表现出高吸附率的原因可能是由于 SPPA 表面电



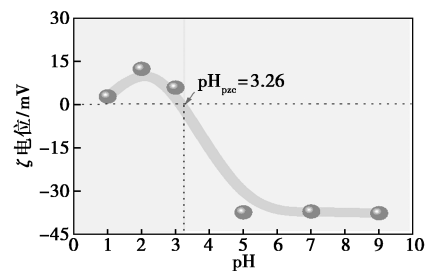
1— Pb^{2+} ; 2— $Pb(OH)_{2(aq)}$; 3— $[Pb(OH)_3]^-$; 4— $[Pb_2(OH)_3]^+$;
5— $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$; 6— $[Pb_3(OH)_4]^{4+}$; 7— $PbOH^+$
(a) Pb(II) 物种存在形态分布



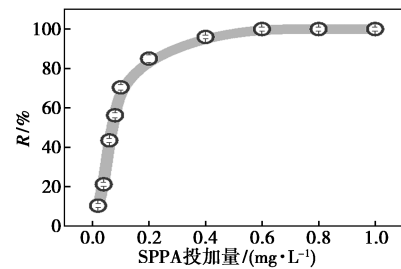
(b) Pb-H₂O 的 pH-Eh 相图



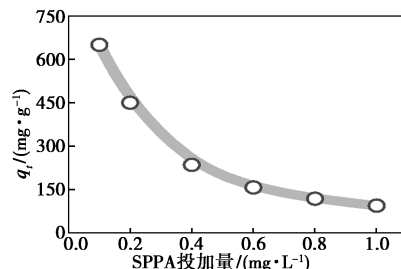
(c) 溶液初始 pH 对吸附性能的影响



(d) SPPA 的 Zeta 电位



(e) Pb(II) 去除率



(f) 吸附容量

图 5 SPPA 吸附 Pb(II) 性能

势的影响,如图 5(d) 所示。SPPA 在 pH=1~3 时表面显示出正电位,这是因为在 pH<3.26 (pH_{pzc}) 时吸附剂表面质子化带正电;随着 pH 的增加,由于去质子化从而导致正电势出现骤减并随后趋于负电位平

衡。另外,需要注意的是,SPPA 在溶液中会产生羟基化作用,羟基可以结合或释放 H^+ ,导致 SPPA 的表面电荷由于去质子化随着 pH 的增加从正变为负。因此,在 $pH \geq 4$ 时,SPPA 对 $Pb(II)$ 的去除能力急剧增强,其后趋于动态平衡,后续批次实验选定 pH 为 5 进行探讨。

图 5(e)和图 5(f)为 $Pb(II)$ 质量浓度 100 mg/L、pH 5、吸附时间 240 min 和温度 25℃ 条件下 SPPA 投加量对 $Pb(II)$ 吸附性能的影响。可以看出,随着 SPPA 投加量的增加, $Pb(II)$ 吸附率(R)先急剧增加后趋于平缓,可能因为随 SPPA 投加量增加吸附剂提供的活性位点增加, $Pb(II)$ 更容易从溶液中扩散至吸附剂表面及活性位点处,致使吸附 $Pb(II)$ 数量增多,去除率增大,当 SPPA 投加量从 0.02 g/L 增加至 0.6 g/L 时, $Pb(II)$ 吸附率从 10.4% 增加到 100%。然而,如图 5(f) 所示,吸附容量(q_t)随着 SPPA 投加量的增加从 650 mg/g 减小至 94 mg/g,这是由于随 SPPA 投加量增大,单位质量 SPPA 所吸附的 $Pb(II)$ 减少,吸附剂活性位点不饱和程度增加,吸附容量减小。

优异的竞争吸附选择性也是评价吸附剂性能的重要指标。选取较佳吸附条件 SPPA 投加量 0.2 g/L、 $Pb(II)$ 初始质量浓度 100 mg/L、吸附时间 240 min、pH 5,探究 SPPA 在二元体系中对 $Pb(II)$ 的竞争选择性,如图 6 所示。由图 6 可知,在二元体系中 $Pb(II)$ 吸附率均有下降,分别与 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 共存时,SPPA 对 $Pb(II)$ 的吸附容量下降幅度小,维持在 2% 以内,这是因为 SPPA 表面带负电荷对共存阴离子产生一定的排斥力,阴离子竞争吸附能力弱,因此对 SPPA 吸附 $Pb(II)$ 的影响较小。而 $Pb(II)$ 分别与阳离子 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 共存时, $Pb(II)$ 的吸附容量分别减少了 91、43 mg/g,归因于带正电荷的 $Pb(II)$ 被吸附在 SPPA 的有效吸附位点上时,与共存阳离子 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 不可避免地发生竞争,限制了 $Pb(II)$ 向吸附剂表面的扩散速率和吸附能力^[30],但 SPPA 吸附选择性表现为

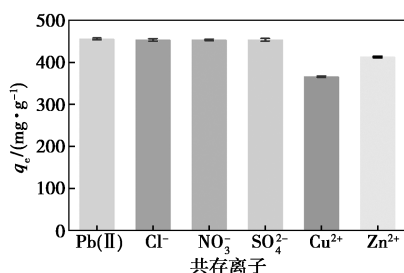


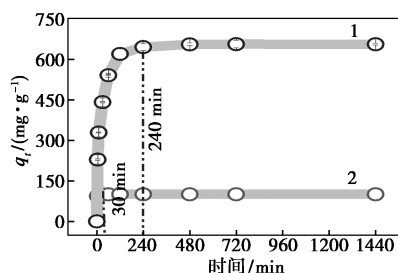
图 6 SPPA 对 $Pb(II)$ 的竞争选择性

$Pb(II) > Cu(II) > Zn(II)$,这主要与三者的水合离子半径有关, $Pb(II)$ 水合离子半径较小,相对更容易进入 SPPA 孔隙以及与 SPPA 中的 CSH 层间 $Ca(II)$ 发生离子交换,从而表现出较高的选择性^[31]。

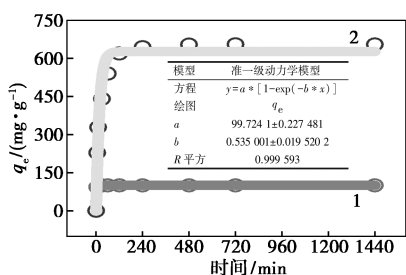
2.3 $Pb(II)$ 吸附动力学

在 pH 5、 $Pb(II)$ 质量浓度 100 mg/L、SPPA 投加量分别为 0.1 g/L 和 1 g/L、吸附时间 1 440 min 和温度 25℃ 的条件下探讨 SPPA 对 $Pb(II)$ 的吸附容量随吸附时间的变化,如图 7(a) 所示。由图 7(a) 可知,SPPA 对 $Pb(II)$ 的吸附容量随吸附时间增加先快速增大后达平衡状态。吸附剂投加量越大,达到吸附平衡所需要的时间越短,SPPA 投加量 1 g/L 时仅需要 30 min 即可达到平衡状态,而 SPPA 投加量 0.1 g/L 条件下需要 240 min 才能达到吸附平衡。吸附容量随时间的变化与溶液中 $Pb(II)$ 浓度和 SPPA 表面 $Pb(II)$ 浓度差密切相关,历经 3 个吸附阶段:吸附容量快速增加阶段,反应开始时溶液中 $Pb(II)$ 浓度较大,吸附剂表面 $Pb(II)$ 浓度较小,传质推动力较强,吸附剂活性位点较多,溶液 $Pb(II)$ 快速在吸附剂表面聚集占据吸附活性位点;吸附容量缓慢增加阶段,反应一段时间后溶液与吸附剂表面 $Pb(II)$ 浓度差减小,传质动力减小,同时吸附剂的吸附活性位点被占据,导致吸附剂对 $Pb(II)$ 的吸附性能减缓;吸附容量达到平衡阶段,此阶段,吸附剂表面活性位点被 $Pb(II)$ 占据,吸附剂表面 $Pb(II)$ 浓度与溶液中 $Pb(II)$ 浓度差最小,传质推动力最小,吸附容量达到平衡。

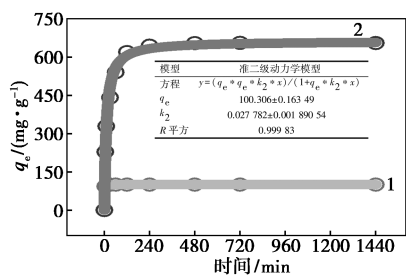
为进一步探讨 SPPA 对 $Pb(II)$ 的吸附行为,选用经典准一级动力学模型和准二级动力学模型对图 7(a) 数据进行拟合分析,结果见图 7(b)、图 7(c) 和表 3。在 SPPA 吸附剂投加量 0.1、1 g/L 条件下,两种动力学模型拟合得到的相关系数 R^2 均大于 0.95,拟合程度较为理想,说明 SPPA 对 $Pb(II)$ 的吸附过程是物理吸附与化学吸附共同作用的结果。对比准一级动力学和准二级动力学两种模型拟合所得理论饱和吸附容量(分别为 626.93、99.72 mg/g



(a) 吸附容量随时间变化曲线



(b) 准一级动力学模型拟合曲线



(c) 准二级动力学模型拟合曲线

1—1 g/L; 2—0.1 g/L

图 7 SPPA 吸附 Pb(II) 过程的动力学模型拟合

表 3 动力学模型拟合参数

SPPA 投加量/ (mg·L ⁻¹)	q _e / (mg·g ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		q _e / (mg·g ⁻¹)	k ₁ / min ⁻¹	R ²	q _e / (mg·g ⁻¹)	k ₂ / (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²
0.1	650	626.93	0.530	0.99	662.08	1.35×10 ⁻⁴	0.99
1.0	94	99.72	0.059	0.95	100.03	2.78×10 ⁻²	0.99

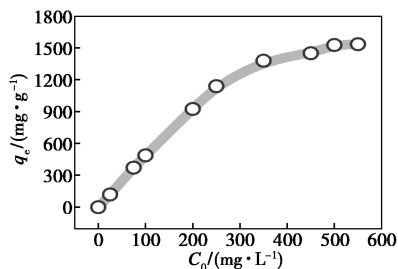
和 662.08、100.03 mg/g), 与实际测定饱和吸附容量(650、94 mg/g) 相比, 准二级动力学模型拟合参数更接近实际测定结果, 说明准二级动力学模型更符合吸附剂对 Pb(II) 的吸附过程, 表明 SPPA 对 Pb(II) 的吸附以化学吸附为吸附速率控制步骤。

2.4 Pb(II) 吸附等温线

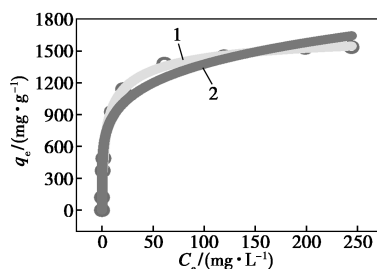
在 pH 为 5、SPPA 投加量 0.2 g/L、吸附时间 480 min、温度 25℃ 的条件下, SPPA 对不同 Pb(II) 质量浓度(25~550 mg/L) 的吸附能力如图 8(a) 所示。由图 8(a) 可知, 随 Pb(II) 初始质量浓度的增加吸附容量先快速增加后趋于平衡, 吸附容量从 120 mg/g 提升到 1 535 mg/g。吸附容量随 Pb(II) 初始质量浓度的变化归因于初始浓度较低时, 吸附 Pb(II) 所需活性位点小于吸附剂具有的活性位点, 吸附容量快速增加, 初始浓度增加后吸附剂提供的活性位点有限, 吸附达到饱和, 吸附容量恒定。

为较好描述 SPPA 吸附 Pb(II) 过程的热力学现象, 分别使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对

图 8(a) 实验数据进行拟合分析, 拟合结果见图 8(b) 和表 4。由拟合所得参数可知, 吸附过程 Langmuir 等温线模型和 Freundlich 等温线模型的拟合相关系数分别为 0.99 和 0.96, 表明两种等温线模型拟合结果较好, 但 Langmuir 模型拟合相关系数更高, SPPA 吸附 Pb(II) 过程更符合 Langmuir 模型描述, 吸附过程为单分子层吸附, 拟合最大饱和吸附容量为 1 747 mg/g。在 Freundlich 等温线模型中, n 为与吸附强度有关的特征常数, SPPA 对 Pb(II) 吸附过程拟合所得 1/n 为 0.22, 表明 SPPA 对 Pb(II) 的吸附是有利的。上述结果表明, SPPA 对 Pb(II) 具有良好的吸附能力, 是一种有效的吸附剂。



(a) SPPA 吸附能力与 Pb(II) 初始质量浓度关系



(b) 吸附等温线模型拟合曲线

1—Langmuir 拟合曲线; 2—Freundlich 拟合曲线

图 8 SPPA 吸附 Pb(II) 的等温线分析

表 4 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合所得参数

等温线模型	参数	数值
Langmuir	q _{max} /(mg·g ⁻¹)	1747
	K _L /(L·mg ⁻¹)	0.32
	R ²	0.99
Freundlich	K _F /([mg/g][L/mg] ^{1/n})	551.75
	1/n	0.22
	R ²	0.96

3 结论

以钢铁冶炼行业大宗工业固废钢渣为原料, 在碱活化作用下制备具有多级孔结构吸附剂 SPPA, 通过吸附重金属 Pb(II) 实验评价其吸附性能, 并采

用 XRD、FT-IR、TEM、BET 等表征吸附剂性质,得到如下结论。

(1) SPPA 织构性质表征分析表明, SPPA 外层为非晶态物质、内部为晶态相, 是一种核-壳结构吸附剂, 具有较高的比表面积 ($148.81 \text{ m}^2/\text{g}$) 及丰富的孔隙结构 (总孔容 $0.1589 \text{ cm}^3/\text{g}$)。

(2) SPPA 吸附 Pb(II) 过程更符合拟一级动力学模型和 Langmuir 等温线模型, 0.2 g/L 投加量下吸附容量为 1535 mg/g , 拟合计算所得最大理论吸附容量为 1747 mg/g 。

(3) SPPA 的多级孔结构为重金属的去除提供了更多的位点, Pb(II) 高效吸附是物理吸附与化学吸附共同作用的结果, 主要以化学吸附为吸附速率控制步骤。

参考文献

- [1] 徐明超, 郑克仁, 张祺庆, 等. 钢渣高效碳化及无定形二氧化硅制备[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(10): 955-961.
- [2] 李方园, 罗中秋, 周新涛, 等. 典型工业钙基固废捕集二氧化碳研究进展[J]. 精细化工, 2024, 41(10): 1234-1242.
- [3] 孙浩, 胡凯伟, 李崇智, 等. 硫酸铝激发钢渣复合微粉的作用机理研究[J]. 材料导报, 2024, 38(Z1): 341-345.
- [4] Tsakiridis P E, Papadimitriou G D, Tsvivilis S, et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 805-811.
- [5] Li D X, Fu X H, Wu X Q, et al. Durability study of steel slag cement[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(7): 983-987.
- [6] Zhuang S Y, Wang Q. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 140: 106283.
- [7] Wang Q, Yan P Y, Yang J W, et al. Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 1414-1420.
- [8] Nguyen T T H, Phan D H, Mai H H, et al. Investigation on compressive characteristics of steel-slag concrete[J]. Materials, 2020, 13(8): 1928.
- [9] Gencil O, Karadag O, Oren O H, et al. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review[J]. Construction and Building Materials, 2021, 283: 122783.
- [10] Li H B, Cui C Y, Cai J, et al. Utilization of steel slag in road semi-rigid base: A review[J]. Coatings, 2022, 12(7): 994.
- [11] Das P, Upadhyay S, Dubey S, et al. Waste to wealth: Recovery of value-added products from steel slag[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105640.
- [12] Shekhar S N, Das P P, Dhara S, et al. An overview of precious metal recovery from steel industry slag: Recovery strategy and utilization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(23): 9006-9031.
- [13] Zhao L H, Wei W, Bai H, et al. Synthesis of steel slag ceramics: Chemical composition and crystalline phases of raw materials[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22: 325-333.
- [14] Gao W H, Zhou W T, Lyu X J, et al. Comprehensive utilization of steel slag: A review[J]. Powder Technology, 2023, 422: 118449.
- [15] Yang L Y, Qian X M, Wang Z, et al. Steel slag as low-cost adsorbent for the removal of phenanthrene and naphthalene[J]. Adsorption Science & Technology, 2018, 36(3/4): 1160-1177.
- [16] Yu C, Zhang W, Gao F, et al. An overview of resource utilization of steel slag as absorbent material for waste water treatment[J]. E3S Web of Conferences, 2020, 199: 00017.
- [17] Cui K B, Han X Y, Zhou P F, et al. A novel highly dispersed calcium silicate hydrate nanosheets for efficient high-concentration Cu^{2+} adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 475: 134774.
- [18] Pardal X, Pochard I, Nonat A. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (CSH) prepared under equilibrium conditions[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(8): 637-643.
- [19] Maddalena R, Li K F, Chater P A, et al. Direct synthesis of a solid calcium-silicate-hydrate (CSH)[J]. Construction and Building Materials, 2019, 223: 554-565.
- [20] Zak R, Deja J. Spectroscopy study of Zn, Cd, Pb and Cr ions immobilization on C-S-H phase[J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 134: 614-620.
- [21] Zhao J, Zhu Y J, Wu J, et al. Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 418: 208-215.
- [22] Le Q T N, Vivas E L, Cho K. Calcium oxalate/calcium silicate hydrate ($\text{Ca-O}_x/\text{CSH}$) 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.
- [23] Qi G X, Lei X F, Li L, et al. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 777-787.
- [24] Yan S, Ren X Q, Zhang F Y, et al. Comparative study of Pb^{2+} , Ni^{2+} , and methylene blue adsorption on spherical waste solid-based geopolymer adsorbents enhanced with carbon nanotubes[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 284: 120234.
- [25] Zhang X, Li M, Su Y G, et al. A novel and green strategy for efficient removing Cr(VI) by modified kaolinite-rich coal gangue[J]. Applied Clay Science, 2021, 211: 106208.
- [26] Wei E N, Wang K T, Muhammad Y, et al. Preparation and conversion mechanism of different geopolymer-based zeolite microspheres and their adsorption properties for Pb^{2+} [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 119971.
- [27] Higl J, Hinder D, Rathgeber C, et al. Detailed in situ ATR-FTIR spectroscopy study of the early stages of CSH formation during hydration of monoclinic C_3S [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 142: 106367.
- [28] Del Bosque I F S, Martínez-Ramírez S, Blanco-Varela M T. FT-IR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate[J]. Construction and Building Materials, 2014, 52: 314-323.
- [29] Yan Y R, Yang S Y, Miron G D, et al. Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (CSH)[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 151: 106636.
- [30] Zhou H L, Chen Y F. Effect of acidic surface functional groups on Cr(VI) removal by activated carbon from aqueous solution[J]. Rare Metals, 2010, 29: 333-338.
- [31] 汪澜, 颜碧兰, 王昕, 等. 不同重金属离子对 CSH 凝胶影响及其固化稳定性[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(5): 790-796. ■