

高炉渣基地质聚合物对 Zn^{2+} 的吸附和解吸性能陈 桥¹, 董 欣¹, 姬龙雪¹, 金海泽¹, 李岩松², 李海信³, 杜雪岩¹

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 沈阳有色金属研究院, 沈阳 110027;

3. 甘肃昊泰科技有限公司, 甘肃 白银 730600)

摘 要: 地质聚合物在重金属污水处理领域具有极高的应用潜力, 以高炉渣为原料制备地质聚合物吸附材料, 研究其对 Zn^{2+} 的吸附/解吸机制和性能, 可达到“以废治废”的目的。结果表明: 高炉渣基地质聚合物对 Zn^{2+} 的吸附量随溶液初始浓度的增大而增加, 当 Zn^{2+} 溶液初始浓度为 200 mg/L 时, 平衡吸附率和吸附量分别为 98.07% 和 196.14 mg/g。吸附动力学研究表明高炉渣基地质聚合物吸附 Zn^{2+} 的过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 属于化学单层吸附。高炉渣基地质聚合物对 Zn^{2+} 的吸附以离子交换为主, 故利用含高水化能 H^+ 的硝酸进行解吸更易脱去 Zn^{2+} 而实现循环吸附。硝酸对负载 Zn^{2+} 的地质聚合物初次解吸率为 45.52%, 经过 2 次吸附-解吸循环, 其对 Zn^{2+} 的吸附率仍能达到 56.83%, 表明高炉渣基地质聚合物具有良好的循环利用性能。

关键词: 高炉渣; 地质聚合物; 锌离子; 吸附; 解吸

中图分类号: TQ424; X703 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1078-10

网络出版时间: 2025-03-26



近年来, 随着中国采矿、冶金、电镀等行业的快速发展, 产生了大量含锌的重金属离子废水, 对人类健康和环境安全产生了严重威胁。吸附法^[1]是目前处理含锌重金属废水最有效的方法之一, 传统的重金属离子吸附剂包括活性炭^[2]、壳聚糖^[3]、纤维素^[4]、天然沸石^[5]等。地质聚合物^[6]作为一种新型吸附材料, 制备方法简单, 原料来源广泛, 具有耐酸碱、耐高温、抗腐蚀等优点, 在含锌重金属污水处理领域展现出了极高的应用潜力和价值^[7]。

地质聚合物是一类由铝氧四面体和硅氧四面体构成的无定形三维凝胶材料, 制备原料主要为偏高岭土^[8]、粉煤灰^[9]、尾矿^[10]、炉渣^[11]等。高炉渣是冶金行业的一类大宗固废, 目前主要用于修路、生产水泥、砖瓦等建筑材料, 高值化利用率低。利用高炉渣制备地质聚合物吸附材料处理重金属污水, 是实现高炉渣高值化综合利用的有效途径之一, 可达到“以废治废”的目的^[12]。

近年来, 研究人员利用冶金废渣、高岭土及粉煤灰等原料成功制备了不同构型的地质聚合物吸附

剂, 并探究了其对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等重金属离子吸附效果^[13-16]。罗新春等^[17]以高炉渣和偏高岭土为原料, 成功制得轻质高强度地质聚合物多孔材料; 高绮等^[18]利用矿渣地质聚合物代替水泥固化重金属 Zn^{2+} 及苯酚复合污染土, 研究了养护龄期、污染浓度及矿渣地质聚合物掺量对固化土无侧限抗压强度的影响; Liu 等^[19]研究发现钢渣基地质聚合物对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的最大吸附量分别为 145.43 mg/g 和 69.97 mg/g。

利用高炉渣制备地质聚合物对重金属离子的吸附效果较好, 部分吸附剂对重金属离子的吸附率可达 90% 以上, 但高炉渣基地质聚合物的吸附容量仍具有提升空间。此外, 现有研究主要集中在地质聚合物对重金属离子的吸附机制和吸附效果方面, 而对吸附后重金属离子的解吸及地质聚合物的循环利用关注较少。Jin 等^[20]利用酸洗法(硫酸)对 Ni^{2+} 进行解吸, 解吸率为 16.4%; Tang 等^[21]利用 EDTA-2Na 解吸 Pb^{2+} , 初次解吸率为 62.0%, 吸附剂再生率为 51%; Yan 等^[22]以 5% 的 NaCl 溶液作为解吸剂,

收稿日期: 2024-12-13。 修订日期: 2025-01-03。

基金项目: 甘肃省青年博士支持项目(024QB-023); 中国博士后科学基金(2022MD723861); 兰州理工大学红柳优秀青年人才支持计划(No.062406)。

第一作者: 陈 桥(1993—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-13. Revised date: 2025-01-03.

First author: CHEN Qiao (1993—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenqiao@lut.edu.cn

研究表明钢渣和粉煤灰地质聚合物在循环使用 3 次时, 吸附率为 49.28%。综上所述, 目前仅有少数学者对地质聚合物吸附剂的解吸循环使用性能进行了初步探究, 但对重金属离子解吸机制的研究尚不深入。因此, 本工作以高炉渣为原料制备地质聚合物吸附材料, 探究其对 Zn^{2+} 的吸附性能和作用机制, 并以硝酸为解吸剂, 考察 Zn^{2+} 的解吸机制及地质聚合物吸附剂的循环使用性能; 旨在查清高炉渣地质聚合物吸附/解吸 Zn^{2+} 的循环再生机制, 提高地质聚合物吸附剂循环利用效能, 为冶金固废的高值化利用和含锌重金属离子废水综合处理提供重要的理论指导。

1 实验

1.1 原料

高炉渣由甘肃某钢铁厂提供; 氢氧化钠(分析

纯)、六水合硝酸锌(分析纯)和硝酸(有效成分含量为 66.5%)为国药集团化学试剂有限公司生产, 硅溶胶(有效成分含量为 30.0%)为上海麦克林生化科技股份有限公司生产。利用 X 射线荧光光谱仪(ZSX Primus II 03030429, 日本)检测高炉渣中的主要氧化物及含量, 结果如表 1 所列。对高炉渣中的硅和铝元素进行定量分析, 结果表明 SiO_2 和 Al_2O_3 的质量分数分别为 34.21%和 16.67%。

高炉渣的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。由图 1 可见, 在 $25^\circ\sim 35^\circ$ 区间内存在 1 个弥散的衍射峰, 说明高炉渣的结构为非晶态的无定形结构(玻璃体)。

利用激光粒度仪(BT-9300H)分析细磨后高炉渣的粒度分布, 结果如图 2 所示。细磨后高炉渣的粒径主要分布在 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 之间, 有效增大了碱激发液接触面积, 有利于地质聚合物的制备。

表 1 高炉渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of the blast furnace slag

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	MnO	Other
43.67	29.90	17.03	5.25	1.06	1.05	0.84	0.77	0.43

w is mass fraction.

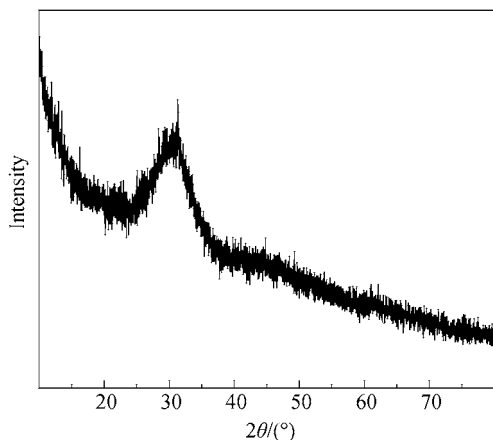


图 1 高炉渣的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of blast furnace slag

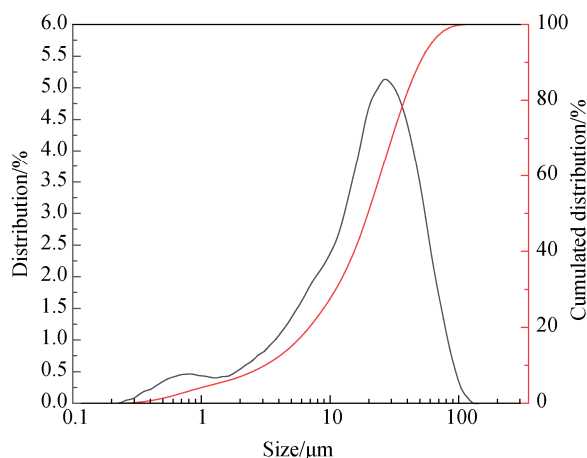


图 2 粉体高炉渣的粒度分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of blast furnace slag

1.2 制备

使用碱激发法(氢氧化钠)制备地质聚合物。通过前期研究发现, 地质聚合物的硅铝摩尔比为 2.0 时, 比硅铝比为 1.0 或 3.0 时, 制备所得地质聚合物的结构更加稳定, 强度更高, 吸附重金属离子的效果更好。因此, 选用的硅铝比为 2.0, 并通过实验优化了 NaOH 和水的添加量, 最终得出高炉渣制备地质聚合物的最佳摩尔比为 $n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{Na}):n(\text{H}_2\text{O})=2.0:1.0:1.0:5.5$ 。具体制备步骤如下: 根据摩尔比称取对应质量的氢氧化钠和硅溶胶, 加水混合后搅拌

24 h 后得到碱激发液; 将高炉渣加入碱激发液中搅拌 30 min, 使其混合均匀; 将所得地质聚合物浆料转移到模具中振荡均匀, 置于 $55\ ^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中养护 24 h, 制得高炉渣地质聚合物(BFSGP)。将制备好的地质聚合物破碎成粉体备用。

1.3 方法

采用 BK200C 自动比表面积分析仪对样品的比表面积和孔径分布进行检测; 采用 ICP-OES (Thermo Scientific iCAP 6000, 美国)检测溶液中 Zn^{2+} 的浓度; 采用 X 射线衍射仪(D8/ADVANCE,

德国)分析晶体结构;采用 FTIR-6000 红外光谱仪检测样品的红外光谱,在测试中利用 KBr 稀释样品;采用 BT-9300H 激光粒径分布仪进行粒度分布检测;采用国仪量子 SEM5000 扫描电子显微镜进行 SEM 检测,样品的 EDS 分析通过上述扫描电子显微镜附带的能谱分析仪进行测试。

BFSGP 为氢氧化钠碱激发形成,在水溶液中会释放出 OH^- 。故在进行吸附实验前将溶液的 pH 值控制在 6 以下,避免因 Zn^{2+} 与 OH^- 结合而产生沉淀。同时,强酸环境会破坏 BFSGP 的结构,影响对其吸附效果的检测。因此,本工作在 pH 值为 5 的溶液环境进行 BFSGP 的性能研究。

BFSGP 吸附 Zn^{2+} 的吸附量由公式(1)计算^[23]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量(mg/g); C_0 为实验前 Zn^{2+} 溶液的初始浓度(mg/L); C_e 为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 后的溶液浓度(mg/L); V 为 Zn^{2+} 溶液的体积(L); m 为 BFSGP 的质量(g)。

准一级动力学模型和准二级动力学模型^[24]计算公式如式(2)和(3)所示:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (3)$$

式中: Q_t 为 BFSGP 与 Zn^{2+} 溶液接触 t 时间后 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量(mg/g); Q_e 为 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量(mg/g); t 为 BFSGP 与 Zn^{2+} 溶液的接触时间(h); k_1 为准一级动力学的吸附速率常数(h^{-1}); k_2 为准二级动力学的吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型^[25]如式(4)~(6)所示:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5)$$

$$\lg Q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

式中: Q_m 为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 的最大吸附量(mg/g); Q_e 为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 的吸附量(mg/g); C_e 为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 后的溶液浓度(mg/L); C_0 为吸附实验前 Zn^{2+} 溶液的初始浓度(mg/L); b 为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mg); R_L 为分离系数,由式(5)计算得到; k_F 为 Freundlich 吸附常数; n 为吸附趋势大小的常数。

保持吸附与解吸实验中溶液体积一致, BFSGP 解吸 Zn^{2+} 的解吸率(R_{des} , %)可由公式(7)计算^[26]:

$$R_{\text{des}} = \frac{C_{\text{des}}}{C_0 - C_e} \times 100\% \quad (7)$$

式中: R_{des} 为 BFSGP 解吸 Zn^{2+} 的解吸率(%); C_0 为吸附实验前 Zn^{2+} 溶液的初始浓度(mg/L); C_e 为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 后 Zn^{2+} 溶液的平衡浓度(mg/L); C_{des} 为 BFSGP 解吸实验后 Zn^{2+} 溶液的浓度(mg/L)。

利用六水合硝酸锌分别配制浓度为 20、40、100 mg/L 及 200 mg/L 的 Zn^{2+} 溶液,取不同浓度的 Zn^{2+} 溶液 500 mL 置于烧杯中;称取 0.5 g 粉体 BFSGP 加入 Zn^{2+} 溶液,搅拌吸附。根据实验设置取样时间,利用 ICP 检测样品中 Zn^{2+} 浓度,计算 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附容量和吸附效率,并进行动力学模型拟合。

以 0.1 mol/L 的硝酸为解吸液,取 500mL 置于烧杯内,加入负载 Zn^{2+} 的 BFSGP。解吸一定时间后,取样测定 Zn^{2+} 溶液浓度,并计算 BFSGP 的解吸率。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 XRD 分析 图 3 为 BFSGP 的 XRD 谱。由图 3 可见,在 $2\theta \approx 30^\circ$ 附近可以检测到一段非晶态特征峰,此衍射角所对应峰的主要结晶相为水合硅酸钙。在高炉渣中,大多晶相结构在转化为地质聚合物的过程中会显著减少,导致地质聚合物的结晶度相对较低,呈现出不同的特性。

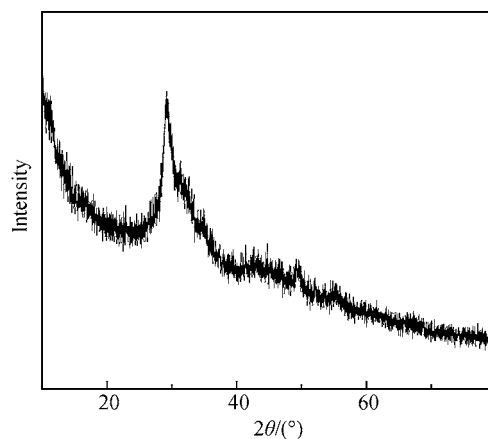


图 3 BFSGP 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD pattern of BFSGP

2.1.2 SEM-EDS 分析 利用扫描电子显微镜研究 BFSGP 的形貌结构(见图 4a)。可以看出, BFSGP 的表面和内部含有大量的孔结构。这些孔结构有利

于溶液中 Zn^{2+} 的迁移, 同时增加了吸附位点, 从而有效提高 BFSGP 的吸附容量和吸附效率。结合 EDS

面扫结果 (见图 4b) 可知, BFSGP 样品中 O、Al、Si 等元素均匀分布。

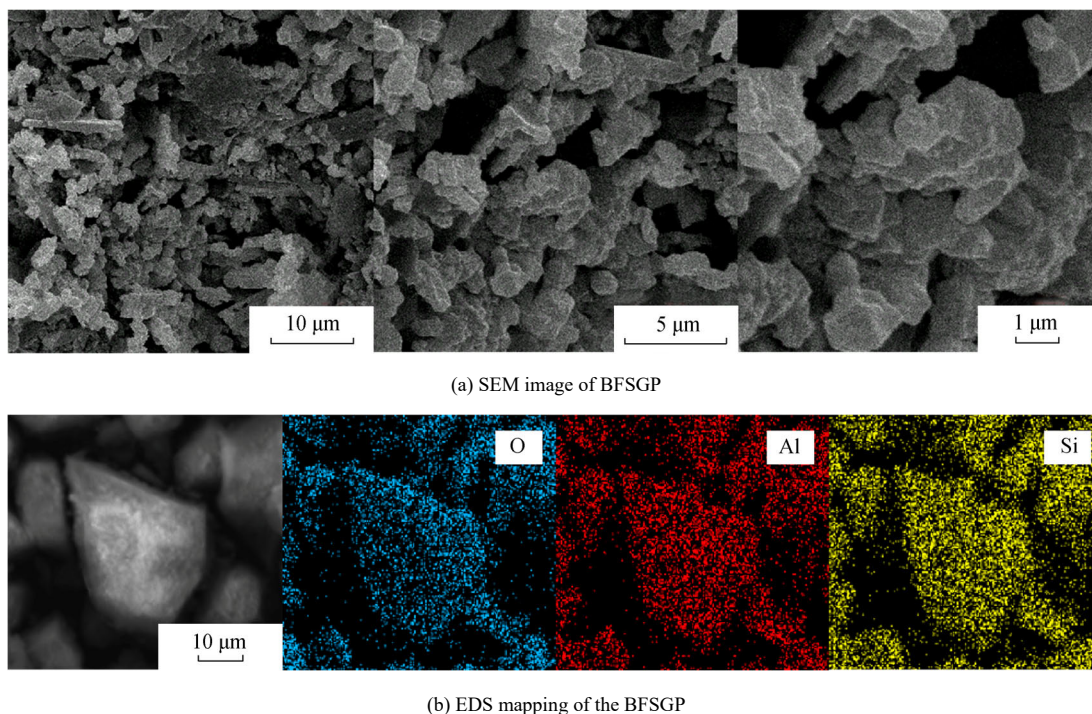


图 4 BFSGP 的 SEM 照片和 EDS 面扫描照片

Fig. 4 SEM images and EDS mapping of BFSGP

2.1.3 BET 分析 图 5 为 BFSGP 粉体的 N_2 吸脱附等温曲线及孔径分布曲线, 结果表明等温吸脱附曲线是典型的 IV 型等温线^[27], 在低压区有拐点, 拐点处单层吸附饱和, 结合回滞环类型分析, 可判断出 BFSGP 为典型的介孔结构。此外, 在孔径分布曲线中也可以看出为介孔材料。基于等温线计算得到 BFSGP 的比表面积为 $3.184 \text{ m}^2/\text{g}$, 具备突出的重金属离子吸附潜力。

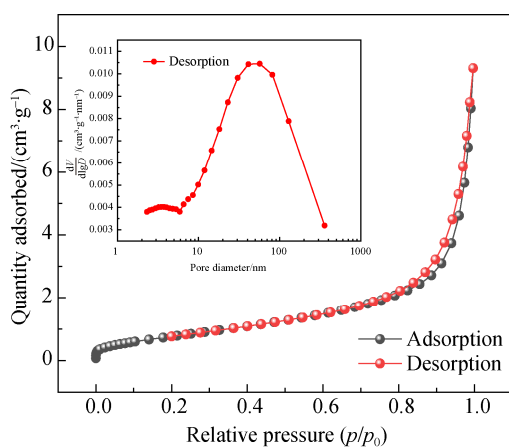


图 5 BFSGP 的孔径分布和 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 5 Pore size distribution and N_2 adsorption-desorption curves of BFSGP

2.2 吸附结果分析

2.2.1 初始离子浓度的影响 不同初始浓度下 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量随时间的变化曲线如图 6 所示。由图 6 可见, BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量随溶液初始离子浓度的增大而显著增大, 吸附过程可分为 2 个阶段。在最初的 60 s 内, BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量迅速增大, 这是由于溶液中游离态 Zn^{2+} 含量多, 且 BFSGP 表面具有大量吸附位点, 因此吸附速率快。

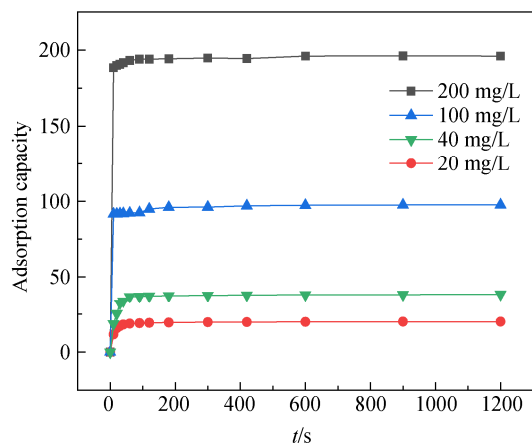


图 6 BFSGP 对 Zn^{2+} 吸附量的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of adsorption of Zn^{2+} by BFSGP

随后由于溶液中 Zn^{2+} 的浓度降低, BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附速率减缓, 吸附量趋于稳定。在初始浓度为 200 mg/L 时, BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量为 196.14 mg/g, 吸附率达到 98.07%。相比较现有文献中地质聚合物吸附剂对 Zn^{2+} 的最大吸附量 145.43 mg/g^[19] 和 125 mg/g^[13]。本工作制备的 BFSGP 吸附性能更优, 更具应用潜力。

2.2.2 吸附动力学 本实验通过吸附动力学模型和吸附等温线模型研究 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附机理。图 7a~图 7b 分别为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 的准一级动力学模型和准二级动力学模型线性拟合图。对比可知, 准二级动力学的回归系数 ($R^2 = 0.997$) 高于准一级动力学 ($R^2 = 0.966$), 故准二级动力学的线性拟合更加良好。说明 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附过程遵循准二级

动力学模型, 由此表明 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附过程以化学吸附为主导, 其吸附过程受 BFSGP 与 Zn^{2+} 之间的化学反应影响大^[28]。

图 7c~图 7d 分别为 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型线性拟合图。通过对比两图可知, 由 Langmuir 模型确定的回归系数 ($R^2=0.999$) 大于 Freundlich 模型的回归系数 ($R^2=0.953$), 故 Langmuir 模型的线性拟合程度明显高于 Freundlich 模型的线性拟合程度, 表明 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附过程更符合 Langmuir 模型描述的单分子层吸附特性。图 7e 为计算所得 Langmuir 模型中的分离系数 (R_L) 的变化规律, 分离系数 (R_L) 始终在 0~1 的范围内, 说明吸附作用条件有利, 可以促进吸附的有效进行^[29]。

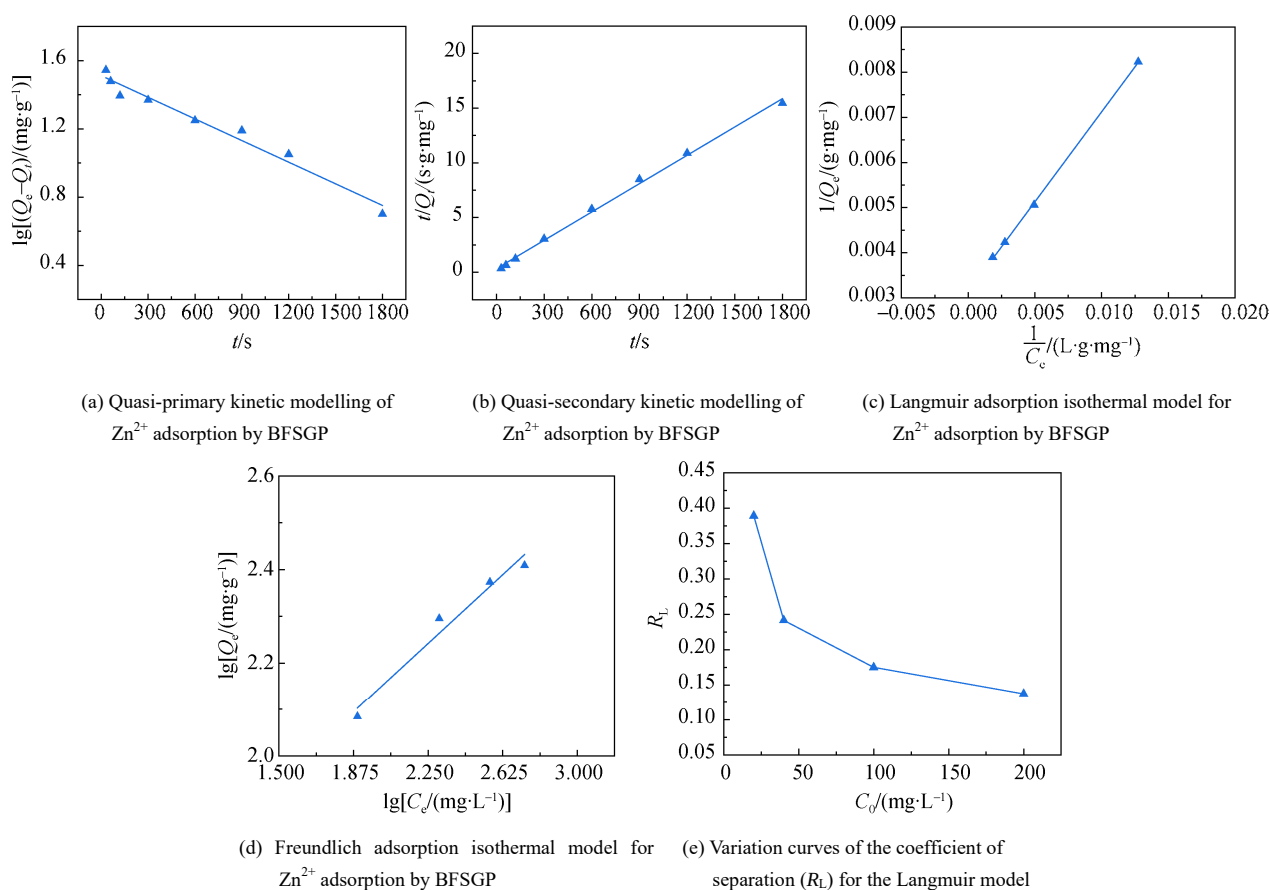


图 7 BFSGP 吸附 Zn^{2+} 的动力学模型

Fig. 7 Kinetic modelling of Zn^{2+} adsorption by BFSGP

2.2.3 XRD 和 SEM-EDS 分析 对吸附 Zn^{2+} 后的 BFSGP 做 XRD 检测, 所得结果如图 8 所示。通过与吸附前 BFSGP 的 XRD 谱进行对比, 发现 BFSGP 在吸附 Zn^{2+} 后得到的 BFSGP-Zn 中可以观察到结晶的 ZnAl_2O_4 , 这是由于 Zn^{2+} 与 BFSGP 中的 NaAlO_2 交换 Na^+ 所形成, 证明 BFSGP 吸附了 Zn^{2+} 。此外,

通过分析谱线发现 Zn^{2+} 的特征衍射峰较弱, 这可能与结晶性较弱有关, 同时也表现出 Zn^{2+} 在 BFSGP 上的分散性较好。

对 BFSGP-Zn 进行 SEM-EDS 分析(见图 9)。由图 9 可见, BFSGP 的表面含有 Zn^{2+} , 证明吸附实验后, Zn^{2+} 已被吸附在 BFSGP 表面。

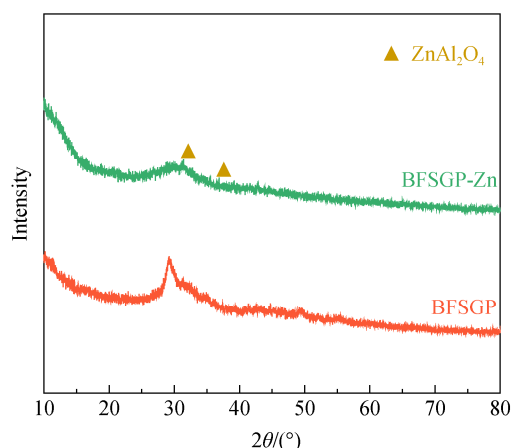


图 8 吸附实验后 BFSGP 的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of BFSGP after adsorption experiments

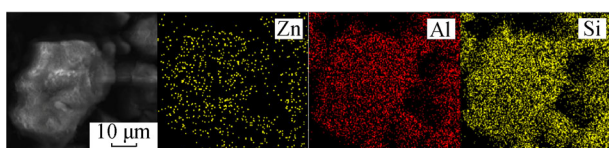


图 9 吸附试验后 BFSGP 的 EDS 面扫描照片

Fig. 9 EDS mapping of BFSGP after adsorption experiments

2.2.4 吸附机理分析 研究发现, Zn^{2+} 对 BFSGP 具有较高的亲和力, 且 Zn^{2+} 在 BFSGP 上的吸附行为受微观结构的影响显著^[30]。BFSGP 丰富的介孔结构暴露出更多的吸附位点, 同时也为 Na^+ 的浸出和离子交换提供了良好的转运通道, 从而实现 Zn^{2+} 的快速去除。BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附量还与原子半径有关, Zn^{2+} 的半径(74 pm)远小于 BFSGP 的孔径, 使其更易于进入 BFSGP 的孔道。地质聚合物和重金属离子之间的结构契合度也影响了 BFSGP 对 Zn^{2+} 吸附效果, 具有硅氧四面体和铝氧四面体三维立体结构的地质聚合物存在较多空腔^[31]。而 ZnAl_2O_4 属于面心立方晶体结构, 由四面体和八面体构成, 与 BFSGP 的四面体结构契合度较高, 有利于 Zn^{2+} 的高效吸附。

根据 XRD 检测发现, Zn^{2+} 在被吸附时, 还形成了重金属化合物 ZnAl_2O_4 。这可能是由于合成地聚物的过程中, 原料高炉渣中的氧化钙和氧化铝成分与碱金属离子反应生成了铝酸盐成分^[32], 在后续的吸附过程中, 该成分与 Zn^{2+} 发生离子交换形成了 ZnAl_2O_4 。

通过表征分析发现, 吸附过程以 BFSGP 结构中的 Na^+ 和溶液中的 Zn^{2+} 发生离子交换反应为主, 因此 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附机理主要为离子交换, 同时 BFSGP 中的其他盐类结构也可通过离子交换作

用吸附 Zn^{2+} 。而在酸解吸过程中, H^+ 具有较高的水化自由能, 更易通过离子交换作用取代吸附在 BFSGP 上的 Zn^{2+} 。因此, 利用酸进行离子交换脱去 Zn^{2+} , 可以达到更好的解吸效果, 进一步有效实现循环吸附。

2.3 循环吸附性能

为提高地质聚合物的循环吸附性能, 首先对 BFSGP 在不同 pH 值条件下的稳定性进行考察。根据 BFSGP 的化学结构, Na^+ 平衡了 $[\text{AlO}_4]^-$ 的负电荷, 处于解吸和吸附的动态平衡过程。随着水化能较高的 H^+ 含量增加, 它更容易取代 Na^+ 的吸附位点。图 10 为不同 pH 值下 BFSGP 的 Zeta (ζ) 电位。结果表明, ζ 随 pH 值的增大而减小, 当 pH 值为 4 及以下时, 负电位的绝对值显著降低, 负载 Zn^{2+} 的 BFSGP 解吸效果相对较好。因此, 本工作以 0.1 mol/L 的硝酸为解吸剂, 探究 BFSGP 对 Zn^{2+} 的循环吸附性能。

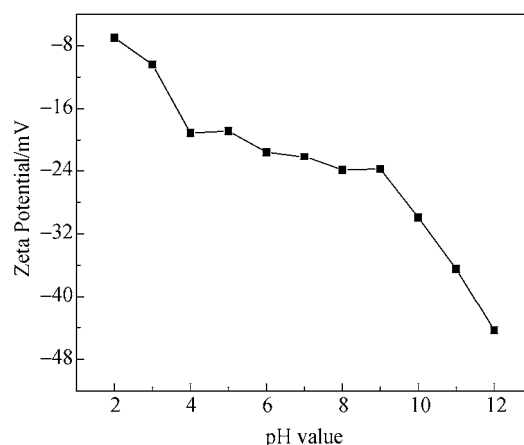
图 10 不同 pH 值下 BFSGP 的 Zeta (ζ) 电位Fig. 10 Zeta (ζ) potential of BFSGP under different pH values

表 2 所列为 2 个循环周期内的吸附和解吸效果, 图 10 为第 1 次和第 2 次解吸实验对应解吸率随时间的变化曲线。实验结果表明, 第 1 次吸附率可达 98.07%; 第 1 次解吸率为 45.52%, 在前 20 min 内, 硝酸迅速进入吸附剂孔隙中并发生作用, 破坏 Zn^{2+} 与 BFSGP 之间的化学键, 解吸速率较快。随着易脱附 Zn^{2+} 的减少, 解吸速率降低, 120 min 时解吸率达到最大值。经检测, 解吸后样品中的 Na 含量低于初始样品(初始样品中 Na 含量为 13.84%, 解吸后样品中的 Na 含量为 7.15%), 表明 Zn^{2+} 的吸附是基于 Na^+ 的离子交换。而在解吸过程中, 具有较高水化自由能的 H^+ 可以很容易地取代吸附在 BFSGP 上的 Zn^{2+} 。

表 2 BFSGP 对 Zn^{2+} 的吸附率和硝酸对 BFSGP 解吸率Table 2 Adsorption rate of Zn^{2+} by BFSGP and desorption rate of BFSGP by nitric acid

First adsorption rate	First desorption rate	Second adsorption rate	Second desorption rate	Third adsorption rate
98.07%	45.52%	67.98%	9.45%	56.83%

在相同的吸附条件下,第2次 Zn^{2+} 平衡吸附率为 67.98%,这是由于硝酸解吸时具有较高水化能的 H^+ 会取代 BFSGP 中的 Na^+ ,活性吸附位点减少,导致循环使用过程中吸附容量降低;此外, Al^{3+} 的浸出会降低 BFSGP 的负电荷密度,也不利于 Zn^{2+} 吸附。由图 11 可见,第2次吸附的 Zn^{2+} 很难被硝酸解吸,平衡解吸率明显降低,仅为 9.45%。第3次吸附实验 Zn^{2+} 的吸附率为 56.83%,说明尽管在循环吸附-解吸过程中受化学键合和 Al^{3+} 浸出等因素影响导致部分活性吸附位点损失,但 BFSGP 对 Zn^{2+} 仍然保持较好的吸附性能。图 12a~图 12b 分别表示初始状态 (BFSGP)、第1次解吸(BFSGP-D1)和第2次解吸(BFSGP-D2)后地质聚合物的 XRD 和 FTIR 谱。由图 12a 可见, BFSGP 的不定型特征峰强度随着解吸次数的增加而减小,表明 BFSGP 可能受到硝酸的侵蚀而溶解;结合图 12b, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的峰值从 1051 移动到了 1086,这主要与 Al^{3+} 的浸出有关。

说明多次利用硝酸解吸负载 Zn^{2+} 的 BFSGP 不利于吸附剂的再生,这也是导致第2次与第3次吸附效率下降的主要原因。

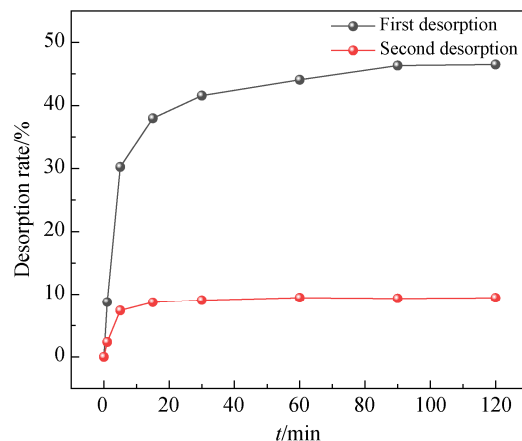


图 11 硝酸对 BFSGP 的解吸率随时间的变化曲线

Fig. 11 Desorption rate of BFSGP by nitric acid as a function of time curves

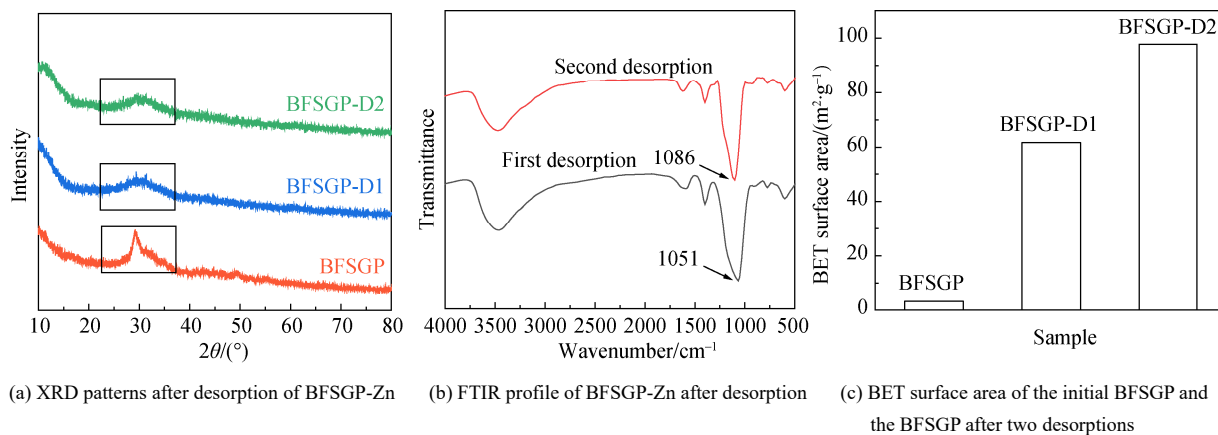


图 12 BFSGP-Zn 解吸后的材料表征

Fig. 12 Characterisation of BFSGP-Zn after desorption

图 13a~图 13b 为负载 Zn^{2+} 的 BFSGP 2 次解吸后的 SEM 照片。对比吸附前 BFSGP 的 SEM 照片 (见图 4a) 可知,吸附前 BFSGP 表面粗糙,具有丰富的孔道结构;吸附 Zn^{2+} 并进行解吸后,其孔径变小,可以明显观察到 BFSGP 的表面及孔道上附着有细小颗粒,且随着解吸次数的增加,细小颗粒的数量随之增加。图 12c 为初始 BFSGP、进行第1次解吸(BFSGP-D1)和第2次解吸(BFSGP-D2)后 BFSGP-Zn 的比表面积,得出解吸后的比表面积(分别为

61.827 m^2/g 和 97.777 m^2/g)大于 BFSGP 的初始比表面积(3.184 m^2/g)。这是由于水可以扩散到 BFSGP 的结构中,去除多余的碱成分和其他杂质,导致 BFSGP 的比表面积增大。尽管 Zn^{2+} 化学吸附的屏蔽作用和 Al^{3+} 受酸侵蚀的损失导致吸附位点减少,但由于比表面积的增加,脱附的 BFSGP 仍能保持较好的吸附率。

通过上述结果对比现有研究中酸^[20](解吸率为 16.4%)、EDTA^[21](解吸率为 62%, 吸附剂再生率为

49.28%) 和 NaCl 溶液^[22] (循环吸附率为 49.28%) 等解吸剂对地聚物解吸、循环再生效果, BFSGP 在吸附 Zn^{2+} 及循环利用方面具有较高的优势(再吸附率为

67.98%), 尤其在多次循环解吸后仍具有较高的吸附率(56.83%), 这为 BFSGP 的循环使用以及酸洗法回收地聚物负载重金属提供了新思路。

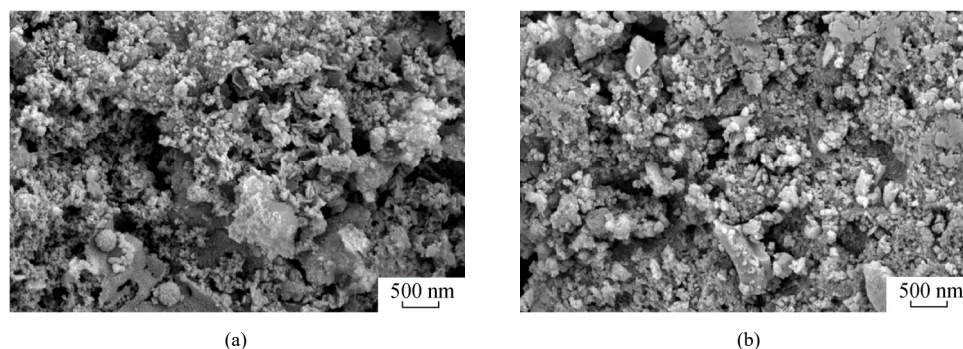


图 13 BFSGP-Zn 解吸后的 SEM 照片

Fig. 13 SEM images of BFSGP-Zn after desorption

3 结论

1) 高炉渣地质聚合物对 Zn^{2+} 的吸附量随溶液初始浓度的增大而增加; 当初始离子浓度为 200 mg/L 时, 高炉渣地质聚合物对 Zn^{2+} 的吸附量和吸附率分别为 196.14 mg/g 和 98.07%。

2) 高炉渣地质聚合物吸附 Zn^{2+} 的过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 属于化学单层吸附。

3) 高炉渣地质聚合物在循环吸附-解吸实验中表现出较好的吸附性能, 硝酸第一次解吸率为 45.52%, 在进行 2 次循环吸附-解吸后, 高炉渣地质聚合物对 Zn^{2+} 的吸附率仍然可达 56.83%。

参考文献:

- [1] 冯江涛, 王桢钰, 闫炫冶, 等. 吸附去除水体重金属离子的影响因素研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(2): 1-16.
FENG Jiangtao, WANG Zhenyu, YAN Xuanye, et al. J Xi'an Jiaotong Univ, 2022, 56(2): 1-16.
- [2] REN X Y, ZENG G M, TANG L, et al. Effect of exogenous carbonaceous materials on the bioavailability of organic pollutants and their ecological risks[J]. Soil Biol Biochem, 2018, 116: 70-81.
- [3] YU Y L, LI Y Y, LIAO Y M, et al. Preparation of phenol-formaldehyde composite modified with chitosan for the simultaneous removal of antibiotics and heavy metal ions in waters[J]. Int J Biol Macromol, 2024, 281(P4): 136467.
- [4] CHAITHRA K P, VARGHESE A, VINOD T P, et al. Multifunctional electrospun membranes incorporated with metal oxide nanoparticles, cellulose acetate, and polyvinylpyrrolidone for wastewater treatment: Oil/water separation, dye adsorption, and dye degradation[J]. Chem Eng J, 2024, 499: 156049.
- [5] MUNIR T, ZHOU J W, LIU M, et al. Comparison between synthetic and natural clinoptilolites for adsorptive removal of metal ions[J]. Mater Chem Phys, 2024, 325: 129768.
- [6] DAVIDOVITS J. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. J Therm Anal, 1989, 35(2): 429-441.
- [7] 桑明明, 赵恒泽, 吴培益, 等. 钢渣基多孔地质聚合物的制备及吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 562-571.
SANG Mingming, ZHAO Hengze, WU Peiyi, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(2): 562-571.
- [8] 杨光, 赵宇, 朱伶俐, 等. 碱激发偏高岭土地质聚合物的制备及抗压强度研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(3): 894-902.
YANG Guang, ZHAO Yu, ZHU Lingli, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(3): 894-902.
- [9] LI Z W, DU P, ZHOU Y M, et al. Synchronous hot-pressed metakaolin-fly ash based geopolymer: Compressive strength and hydration products[J]. J Build Eng, 2024, 97: 110997.
- [10] LEI S J, GAO H, FENG R L, et al. Effect of calcination temperature on the activity of basalt tailings for the lightweight geopolymer from microwave curing[J]. Mater Chem Phys, 2024, 328: 129991.
- [11] 陈忠清, 陈文清, 吴早生, 等. 炉渣-粉煤灰地质聚合物的制备及性能研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(1): 98-101.
CHEN Zhongqing, CHEN Wenqing, WU Zaosheng, et al. Non Met Mines, 2022, 45(1): 98-101.
- [12] 李明阳, 张晨, 梁锐, 等. 高炉渣基光催化材料在废水处理领域的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 270-282.
LI Mingyang, ZHANG Chen, LIANG Rui, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 270-282.
- [13] 陆艳, 罗中秋, 周新涛, 等. 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[J]. 精细化工, 2023, 40(12): 2739-2751.
LU Yan, LUO Zhongqiu, ZHOU Xintao, et al. Fine Chem, 2023, 40(12): 2739-2751.
- [14] JI Z H, PEI Y S. Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) and anions (AsO_4^{3-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) in wastes-based geopolymer[J]. J Hazard Mater, 2020, 384: 121290.
- [15] SARKAR C, BASU J K, SAMANTA A N. Removal of Ni^{2+} ion from waste water by geopolymeric adsorbent derived from LD Slag[J]. J Water Process Eng, 2017, 17: 237-244.
- [16] CHEN Y L, TONG Y Y, PAN R W, et al. The research on adsorption behaviors and mechanisms of geopolymers on Sr^{2+} , Co^{2+} and Cs^+ [J]. Adv Mater Res, 2013, 704: 313-318.
- [17] 罗新春, 汪长安. 矿渣地质聚合物多孔材料的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 450-456.

- LUO Xinchun, WANG Changan. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 450–456.
- [18] 高琦, 刘霖, 宋向阳, 等. 矿渣地质聚合物增强水泥固化 Zn^{2+} 及苯酚污染土强度研究[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版), 2024, 43(1): 77–81.
- GAO Qi, LIU Lin, SONG Xiangyang, et al. J Inn Mong Univ Technol Nat Sci Ed, 2024, 43(1): 77–81.
- [19] LIU J G, FENG J Y, WANG Z H, et al. Steel slag base geopolymers for efficient removal of Zn and Ni ions from aqueous solutions: Preparation and characterization[J]. Mater Lett, 2023, 340: 134173.
- [20] JIN H Z, ZHANG Y Y, WANG Q K, et al. Rapid removal of methylene blue and nickel ions and adsorption/desorption mechanism based on geopolymers adsorbent[J]. Colloid Interface Sci Commun, 2021, 45: 100551.
- [21] 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]. J Clean Prod, 2018, 193: 351–362.
- [22] YAN S, FENG X, HUANG K, et al. Synthesis and adsorption performance of fly ash/steel slag-based geopolymers for removal of Cu (II) and methylene blue[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(3): 1591–1605.
- [23] ZHOU Z, XU Z H, FENG Q J, et al. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar[J]. J Clean Prod, 2018, 187: 996–1005.
- [24] 赵世永, 肖雨辰, 马清清, 等. 粉煤灰提铝残渣制备 4A 分子筛及 Cu(II)吸附研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 127–134.
- ZHAO Shiyong, XIAO Yuchen, MA Qingqing, et al. Inorg Chem Ind, 2024, 56(10): 127–134.
- [25] LIU C L, WANG W, WANG N, et al. Synthesis of cubic mesoporous silica SBA16 functionalized with carboxylic acid in a one-pot process for efficient removal of wastewater containing Cu^{2+} : Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2025, 382: 113402.
- [26] ZHOU C K, GUO Y, XU X, et al. Multifactor orthogonal analysis on the desorption performances of P/N/S-doped activated carbon for acetone[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(3): 113065.
- [27] 张雪静, 史延强, 袁惠, 等. 气体物理吸附在石油炼制与化工催化剂研究中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2024, 40(4): 862–871.
- ZHANG Xuejing, SHI Yanqiang, YUAN Hui, et al. Acta Petrolei Sin Petrol Process Sect, 2024, 40(4): 862–871.
- [28] OBIKE A, IGWE J, EMERUWA C, et al. Diffusion-chemisorption and pseudo-second order kinetic models for heavy metal removal from aqueous solutions using modified and unmodified oil palm fruit fibre[J]. Chem Sci Int J, 2018, 23(1): 1–13.
- [29] BASKARAN D, MIRIAM I B, PALANI R, et al. Effectiveness of Musa balbisiana bract toward chromium removal from industrial tannery effluent: Optimization, kinetics, isotherms, regeneration, and cost estimation[J]. Biochem Eng J, 2025, 213: 109565.
- [30] SARKAR C, BASU J K, SAMANTA A N. Synthesis of mesoporous geopolymeric powder from LD slag as superior adsorbent for Zinc (II) removal[J]. Adv Powder Technol, 2018, 29(5): 1142–1152.
- [31] 苏俏俏. 地聚物基吸附剂与催化剂载体微球回收利用重金属的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- SU Qiaobao. Study on recovery and utilization of heavy metals by geopolymer-based adsorbent and catalyst carrier microspheres [D]. Nanning: Guangxi University, 2020.
- [32] 仇晨熹. 地质聚合物吸附剂结构-功能化及四环素吸附机制研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2024.
- QIU Chenxi. Structure-functionalization of geopolymer adsorbent and study on tetracycline adsorption mechanism [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2024.

Adsorption and Desorption Performances of Zn^{2+} by Geopolymers Based on Blast Furnace Slag

CHEN Qiao¹, DONG Xin¹, JI Longxue¹, JIN Haize¹, LI Yansong², LI Haixin³, DU Xueyan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Shenyang Nonferrous Metals Research Institute Co., LTD, Shenyang 110000, China;

3. Gansu Haotai Technology Co., LTD, Baiyin 730600, Gansu, China)

Extended Abstract

Introduction Adsorption is one of the most effective heavy metal ion treatment techniques available. Common heavy metal ion adsorbents include activated carbon, chitosan, cellulose and natural zeolite. Geopolymers, as a new type of adsorbent material, show great potential and value for application in the field of zinc-containing heavy metal wastewater treatment. Blast furnace slag is a type of bulk solid waste in the metallurgical industry, and the current high value utilisation rate is low. The use of blast furnace slag to prepare geopolymer adsorbent materials to treat heavy metal wastewater is one of the effective ways to realise the comprehensive utilisation of blast furnace slag in a high value way, which can achieve the purpose of ‘waste for waste’. At present, the related research mainly focuses on the adsorption mechanism and adsorption effect of geopolymers on heavy metal ions, while less attention has been paid to the desorption of heavy metal ions after adsorption and the recycling of geopolymers, and only a few scholars have carried out preliminary explorations by using inorganic acid, EDTA-2Na, and NaCl solution as desorbing agents. In this study, the geopolymer adsorbent material was prepared from blast furnace slag to investigate its adsorption performance and mechanism of action on zinc Zn^{2+} , and nitric acid was used as a resolving agent to investigate the desorption effect of Zn^{2+} and the recycling performance of geopolymer adsorbent, which is of great guiding significance for the high value-added utilisation of metallurgical solid wastes and the treatment of zinc-containing heavy metal ion wastewater.

Methods Determination of major oxides and their contents in blast furnace slag using XRF. Particle size distribution of finely

ground blast furnace slag was analysed using a laser particle size meter. Analysis of the crystalline phase structure of blast furnace slag and geopolymers using XRD. The specific surface area of the geopolymer and its pore size were characterised using BET. The concentration of Zn^{2+} in solution was detected by ICP. SEM-EDS was used to analyse the crystalline structure, micro-morphology and compositional distribution of the geopolymer before and after adsorption. Kinetic analysis of geopolymers using quasi-primary and quasi-secondary kinetic models. Adsorption isotherms were simulated for geopolymers using the Langmuir adsorption isotherm model and the Freundlich adsorption isotherm model.

Results and discussion The surface and interior of geopolymers based on blast furnace slag (BFSGP) contains a large number of pore structures, which are favourable for the migration of Zn^{2+} in the solution, and at the same time increase the adsorption sites, thus effectively improving the adsorption capacity and adsorption efficiency of BFSGP. The N_2 adsorption and desorption isothermal curves and pore size distribution curves of BFSGP indicate that BFSGP is a typical mesoporous structure. The adsorption of Zn^{2+} by BFSGP increased significantly with the increase in the initial ion concentration of the solution. The adsorption process of BFSGP followed the quasi-secondary kinetic model and the Langmuir model, thus indicating that the adsorption process of BFSGP was dominated by chemisorption, and its adsorption process was strongly influenced by the chemical reaction between BFSGP and Zn^{2+} , and at the same time conformed to the characteristics of the monomolecular layer adsorption.

In the desorption experiments, within the first 20 min, nitric acid rapidly enters into the pores of the adsorbent and acts to break the chemical bond between Zn^{2+} and BFSGP, and the desorption rate is fast. The desorption rate decreases as the readily desorbed Zn^{2+} decreases. Despite the loss of some active adsorption sites due to chemical bonding and Al^{3+} leaching during the cyclic adsorption-desorption process, BFSGP still maintains good adsorption performance for Zn^{2+} , which provides a new idea for the recycling of BFSGP as well as for the recovery of geopolymer-loaded heavy metals by the pickling method.

Conclusions The adsorption of Zn^{2+} by BFSGP increased with the initial concentration of the solution. When the initial ion concentration was 200 mg/L, the adsorption amount and adsorption rate of Zn^{2+} by BFSGP were 196.14 mg/g and 98.07%, respectively. The adsorption of Zn^{2+} by BFSGP is in accordance with the quasi-secondary kinetic model and Langmuir model and is a chemical monolayer adsorption. BFSGP showed better adsorption performance in cyclic adsorption-desorption experiments, the first desorption rate of nitric acid was 45.52%, and after two cyclic adsorption-desorption cycles, the adsorption rate of BFSGP on Zn^{2+} was still up to 56.83%.

Keywords blast furnace slag; geopolymers; zinc ion; adsorption; desorption