

氨基改性多孔地聚物的铅离子吸附性能与机理

刘鹏鹏, 贺攀阳, 苏 峰, 魏忠霖, 陈天星, 张晓民, 宋学文

(西安建筑科技大学资源工程学院, 西安 710055)

摘 要: 以地聚物为基础, 通过酸处理和后嫁接法制备了氨基改性多孔地聚物, 并研究了其对水中铅的吸附性能和机理。酸处理显著提高了地聚物的比表面积, 并优化了孔结构; 氨基改性多孔地聚物($\text{NH}_2\text{-3HGeo}$)对 Pb^{2+} 的最大吸附量高达 $521.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 模型, 表明主要为单层化学吸附; 机理分析显示, Geo 主要通过离子交换吸附 Pb^{2+} , 而 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 则主要通过官能团络合; $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 经 5 次循环后, Pb^{2+} 去除率仍达 90.2%, 展现出良好循环利用性能, 表明该材料在水体重金属污染治理领域具有巨大潜力。

关键词: 环境工程学; 地聚物; 酸处理; 铅(II); 吸附

中图分类号: X9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3531-14

网络出版时间: 2025-10-16



铅污染的主要来源是人为活动, 包括采矿业、化学制造、冶金和蓄电池制造, 尤其是矿山开采过程中产生的矿井水、选矿废水、尾矿库渗漏水、废石堆淋滤水和冶炼废水是含铅废水的主要来源^[1]。铅在水环境中的长期积累对水生生物的生存造成严重威胁^[2], 也会通过食物链进入人体, 影响儿童大脑发育, 引发成年人的生育问题、高血压等疾病, 甚至可能诱发癌症, 对人类健康构成重大风险^[3]。因此, 从废水中去除铅不仅是环境保护的需要, 也是保障公众健康的必要措施^[3]。目前, 去除废水中铅的方法主要有离子交换法^[4]、膜分离法^[5]、电化学法^[6]、混凝沉淀法^[7]和吸附法^[8-10]。离子交换法虽然能有效去除重金属, 但其缺点在于因离子交换剂氧化失效而导致的使用范围小和易形成 2 次污染, 且成本较高; 膜分离法具有高选择性和低能耗的优点, 但其缺点是膜材料种类偏少、膜孔径分布宽、性能不稳定, 且膜污染问题严重, 需要定期清洗或更换膜; 电化学法能够有效去除重金属, 但其缺点是设备成本高、操作条件较复杂; 混凝沉淀法操作简单, 投资费用低, 但其缺点是处理时间长, 需要几个小

时或甚至 1d。相比之下, 吸附法因具有操作简单、去除效率高等优点被广泛使用, 被认为是较为经济有效的处理方法^[11-14]。高性能的吸附剂是吸附技术的关键所在。在众多吸附材料中, 氨基改性材料因其对 Pb^{2+} 具有高效的吸附能力而受到关注。众多研究者以硅藻土^[15]、石墨烯^[16]、二氧化硅气凝胶^[17]和分子筛^[18]为原料(基底材料), 通过氨基改性制备出了一系列具有良好重金属吸附性能的氨基功能化吸附材料。Guo 等^[18]对磁性分子筛吸附剂进行氨基功能化处理并用于去除水中的 Pb^{2+} , 吸附结果表明, 该材料具有良好的吸附性能和可重复使用性。

地质聚合物(地聚物)是一种由硅铝质工业废弃物或煅烧黏土矿物与强碱反应生成的无机聚合硅铝酸盐材料^[19-20]。研究表明, 无钙或低钙地聚物具有类沸石多孔阴离子骨架结构, 甚至在一定的条件下可原位转化为沸石分子筛, 因此, 具有类似于沸石的阳离子交换和吸附特性, 且原材料来源广泛、环境友好, 在吸附处理含重金属废水中具有良好的应用前景^[21]。然而, 原始地聚物的孔隙率低、比表面积小, 对铅离子的吸附性能也比较有限。

收稿日期: 2024-12-24。 修订日期: 2025-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金(42272342); 中国博士后科学基金(2022MD713785); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2024JC-YBQN-0330)。

第一作者: 刘鹏鹏(1997), 男, 硕士研究生。

通信作者: 贺攀阳(1993), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-24. Revised date: 2025-01-06.

First author: LIU Pengpeng (1997-), male, Master candidate.

E-mail: 15234880728@163.com

Correspondent author: HE Panyang (1993-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hepanyang@xauat.edu.cn

基于此, 本工作以过氧化氢为造孔剂制备多孔煅烧高岭土地基聚物, 通过酸处理调控其孔隙结构, 进一步通过后嫁接法引入氨基官能团, 制备出氨基改性多孔地聚物, 分析所制改性地聚物的组成与结构特征, 并考察其对模拟污染水中铅离子的吸附性能, 为地聚物基吸附材料的制备及水体铅污染治理提供新思路。

1 实验

1.1 原料与试剂

煅烧高岭土的主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 质量占比分别为 53.72% 和 42.11%。煅烧高岭土的粒度分析见图 1, 可见其粒度较小, D_{90} 为 $4.97\ \mu\text{m}$ 。白炭黑的主要化学成分为 SiO_2 [22]。所用化学试剂均为分析纯。

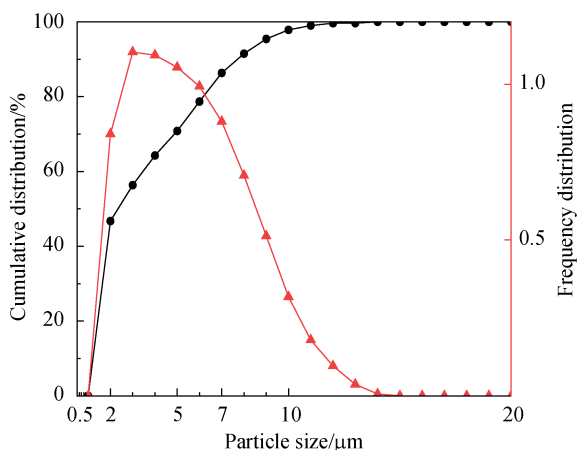


图 1 煅烧高岭土的粒度分析图

Fig. 1 Particle size analysis chart of calcined kaolin

1.2 样品制备

氨基改性多孔地聚物的制备过程如下: 首先, 将 400 g 煅烧高岭土和 100 g 白炭黑均匀混合, 并与 200 g 的 NaOH 溶解在 400 mL 去离子水的碱激发剂混合, 再加入 10 mL 过氧化氢溶液继续搅拌, 将所得浆体浇铸到聚丙烯立方体模具中, 而后置于 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中养护 24 h, 得到地聚物(Geo)。然后, 将 Geo 破碎并筛取 20~40 目颗粒, 准确称取 80 g Geo, 将其分别投加到 400 mL 不同浓度(1、2、3、4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的硝酸溶液中, 放入恒温振荡器并在 $80\ ^\circ\text{C}$ 、 $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下振荡 5 h, 反应结束后, 混合溶液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜, 再收集产物洗净至中性, 置于 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 得到酸处理多孔地聚物 1HGeo、2HGeo、3HGeo 和 4HGeo。最后, 将 20 g 酸处理多孔地聚物置于装有 100 mL 甲苯的圆底烧瓶中并搅拌 30 min, 接着, 将 20 mL 三氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)溶于

100 mL 甲苯中, 倒入烧瓶并在 $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $80\ ^\circ\text{C}$ 的条件下搅拌 12 h, 收集固体产物, 用甲苯清洗后在 $80\ ^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 得到氨基改性多孔地聚物 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 。对照样品 $\text{NH}_2\text{-Geo}$ 以相同步骤制备。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Bruker D8 Advance, 德国)对样品的物相组成进行检测, 设置工作电压为 40 kV 和电流为 40 mA、扫描范围(2θ)为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 、扫描速率为 $10^\circ/\text{min}^{-1}$ 。采用全自动比表面积及孔径分布测试仪(BET, Micromeritics Tristar, 美国)分析样品的比表面积和孔径分布, 分析范围为 $0.35\sim 500\ \text{nm}$ (N_2 吸附), 分辨率为 $0.02\ \text{nm}$, 孔体积最小检测限为 $0.000\ 1\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Tensor 27, 美国)检测样品的化学键和官能团, 扫描波长范围为 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率为 $0.4\ \text{cm}^{-1}$, 信噪比大于 3600, 扫描次数为 16 次。采用同步热重分析仪(TG, TG 209 F1, 德国)对样品的热稳定性进行分析, 温度区间为 $50\sim 1000\ ^\circ\text{C}$ 、升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。微观形貌及粒径变化通过扫描电子显微镜(FESEM, S-480)在 $1\ \text{nm}$ 分辨率下观测, 工作电压为 15 kV, 加速电压为 $0.5\sim 30.0\ \text{kV}$, 样品表面进行喷金处理。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国)对样品的表面元素组成及价态进行检测, 其工作参数为: 单色化 $\text{Al K}\alpha$ 阳极靶, 阳极电压为 15 kV, 发射电流为 8 mA。

1.4 吸附实验

用制备的氨基改性多孔地聚物吸附模拟铅废水中的 Pb^{2+} 。取 0.10 g 吸附剂置于 100 mL 含 Pb^{2+} 溶液中($\text{pH}\approx 6.3$), 将恒温振荡器设置为 $25\ ^\circ\text{C}$ 、 $150\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 并每隔 30 min 取样, 溶液中 Pb^{2+} 的质量浓度使用电感耦合等离子体光发射光谱(ICP-OES, Perkin Elmer optima 8000DV, 美国)测定。 Pb^{2+} 的吸附率和吸附量计算分别见式(1)和式(2)。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{1000m} \quad (2)$$

式中: R 为 Pb^{2+} 的吸附率, %; C_0 为 Pb^{2+} 的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时 Pb^{2+} 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为吸附剂质量, g; Q 为 Pb^{2+} 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; V 为溶液的体积, mL。

为了探究不同条件对吸附性能的影响, 本工作设置了单因素实验:

pH 值的影响: 在 25 °C 和 150 r·min⁻¹ 的条件下, 将 0.1 g 氨基改性多孔地聚物加入 100 mL 模拟含 Pb²⁺ 废水中, 将 pH 值调节范围设为 1~7。振荡 6 h 后测定溶液中 Pb²⁺ 的浓度。**温度的影响:** 在不同温度 (15、25、35 °C 和 45 °C) 下, 取 0.10 g 氨基改性多孔地聚物加入 100 mL 模拟含 Pb²⁺ 废水中, 以 150 r·min⁻¹ 的速度振荡 6 h 后测定溶液中 Pb²⁺ 的浓度。**吸附剂投加量的影响:** 将不同量的吸附剂 (0.02、0.06、0.10、0.14 g 和 0.18 g) 加入 100 mL 模拟含 Pb²⁺ 废水中, 在 25 °C 和 150 r·min⁻¹ 的条件下振荡 6 h 后测定溶液中 Pb²⁺ 的浓度。**Pb²⁺ 初始浓度的影响:** 将 0.10 g 氨基改性多孔地聚物加入 100 mL 不同 Pb²⁺ 浓度的溶液中 (100~700 mg·L⁻¹) 并在 25 °C 和 150 r·min⁻¹ 的条件下振荡 6 h 后测定溶液中 Pb²⁺ 的浓度。

不同共存离子的影响: 将 0.10 g NH₂-3HGeo 加入 100 mL 含 (Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺) 的模拟废水中, 在 25 °C、150 r·min⁻¹ 的条件下振荡 6 h 后测定溶液中 Pb²⁺ 浓度。**离子强度的影响:** 将 0.10 g NH₂-3HGeo 分别加入 100 mL 含 Na⁺ (浓度为 100~400 mg·L⁻¹) 的模拟废水中, 在 25 °C、150 r·min⁻¹ 条件下振荡 6 h 后测定溶液中 Pb²⁺ 浓度。

循环使用能力: 为了评估氨基改性多孔地聚物的循环使用能力, 将吸附饱和的材料用 0.10 mol·L⁻¹ 的 HCl 进行解吸, 振荡 4 h 洗涤至中性并烘干, 重复进行 5 次吸附-解吸循环。所有实验均设有空白对照组, 每组实验重复 3 次, 取平均值以确保结果的准确性。

1.5 吸附机理探究

1.5.1 吸附动力学 研究吸附动力学有助于理解吸附剂对污染物的吸附速率和途径。改性多孔地聚物的吸附动力学数据使用以下模型进行分析, 即准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型和颗粒内扩散模型, 分别见式(3)~式(6)。

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 + \ln Q_{ecal1} \quad (3)$$

$$t / Q_t = t / Q_{ecal2} + 1 / (k_2 \cdot Q_{ecal2}^2) \quad (4)$$

$$Q_t = \ln(\alpha \cdot \beta) / \beta + \ln(t) / \beta \quad (5)$$

$$Q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

式中: k_1 和 k_2 为扩散因子; Q_e 为不同吸附剂对 Pb²⁺ 的平衡吸附容量, mg·g⁻¹; Q_t 为 t 时间的吸附容量, mg·g⁻¹; Q_{ecal} 为理论最大吸附容量, mg·g⁻¹; α 表示初始吸附率, mg·(g·min)⁻¹; k_i 为颗粒内扩散速率常数, mg·(g·min^{1/2})⁻¹。

1.5.2 吸附等温线 Langmuir、Freundlich、

Temkin 和 Dubinin-Radushkevich(D-R)等温线模型用于线性拟合改性多孔地聚物对 Pb²⁺ 的吸附等温线 [见式(7)~式(10)]。

Langmuir model:

$$C_e / Q_e = C_e / Q_m + 1 / K_L Q_m \quad (7)$$

Freundlich model:

$$\lg Q_e = \lg C_{e/n} + \lg K_F \quad (8)$$

Temkin model:

$$Q_e = 1 / b \cdot RT \ln K_T + 1 / b \cdot RT \ln C_e \quad (9)$$

D-R model:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta(\varepsilon = RT \varepsilon^2 \ln(1 + 1 / C_e))(E = 1 / 2\beta) \quad (10)$$

式中: K_L 和 K_F 为分配系数; Q_e 为 Pb²⁺ 在吸附剂上的平衡吸附容量, mg·g⁻¹; C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb²⁺ 的浓度, mg·L⁻¹; Q_m 为理论最大吸附容量, mg·g⁻¹; R 为气体常数, J·(mol·K)⁻¹; T 为温度, K; K_T 为平衡结合常数, L·g⁻¹; ε 为波兰尼电势; β 为 D-R 常数; E 为吸附能, kJ·mol⁻¹。

1.5.3 吸附热力学 吸附热力学参数包括焓变 (ΔH)、熵变 (ΔS) 和吉布斯自由能变 (ΔG), 使用式(11)~式(13)计算。

$$K_d = Q_e / C_e \quad (11)$$

$$\ln K_d = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13)$$

式中: K_d 为分配系数, L·g⁻¹; Q_e 为 Pb²⁺ 在不同吸附剂上的平衡吸附容量, mg·g⁻¹; C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb²⁺ 的浓度, mg·L⁻¹; R 为理想气体常数, 8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为热力学温度, K。

1.6 不同机理对 Pb²⁺ 吸附的贡献

氨基改性多孔地聚物对 Pb²⁺ 的吸附机制可能包括离子交换、物理吸附、表面沉淀和官能团络合作用。首先, 取 0.10 g 样品分别加入 100 mL 硝酸铅溶液和去离子水中, 充分振荡后检测并采用式(14)计算硝酸铅溶液和空白对照溶液中的 Na⁺ 浓度的差值来确定离子交换贡献量 (Q_{exc})。将 0.10 g Pb²⁺ 吸附饱和的样品置于 NaCl 溶液中振荡, 测定铅离子的浓度, 以此确定离子交换和物理吸附 (Q_p) 的总贡献量 Q_k [式(15)]。将来自上述步骤的 0.10 g 残留物添加到 100 mL 的 HCl 溶液 (1 mol·L⁻¹) 中, 以确定表面沉淀贡献量 (Q_c)。最后, 通过总吸附容量 Q_t 与 Q_p 和 Q_k 之间的差异计算官能团络合贡献量 [式(16)]。

$$Q_{\text{exc}} = Q_{\text{(Solution after adsorption)}} - Q_{\text{(Deionized water)}} \quad (14)$$

$$Q_p = Q_k - Q_{\text{exc}} \quad (15)$$

$$Q_{\text{other}} = Q_t - Q_k - Q_c \quad (16)$$

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果

2.1.1 样品的物相组成 图2为地聚物不同阶段的XRD谱。由图2可见，地聚物(Geo)在 2θ 为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 处出现了1个较宽的非晶态物质弥散峰，主要是无定型的硅铝酸盐凝胶，符合地聚物的特征^[23]。此外，多孔地聚物的衍射图在 2θ 为 6.19° 、 10.05° 、 11.79° 、 15.54° 、 23.39° 、 26.75° 和 28.99° 处出现了一系列强度较弱的衍射峰，这些衍射峰均属于地聚物制备过程中形成的少量钠型八面沸石(Faujasite-Na, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.4}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 12-0246)^[24–25]，表明地聚物在特定的条件下可以转

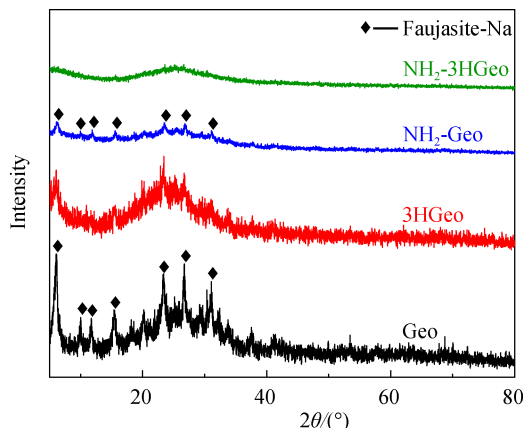
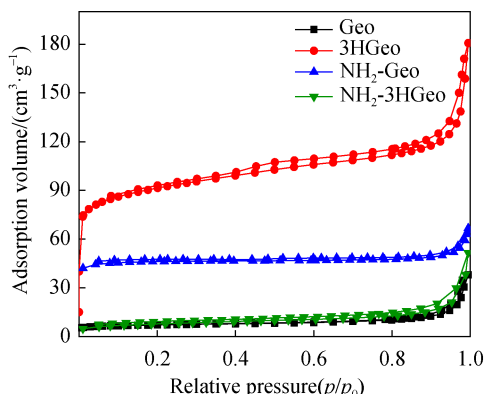
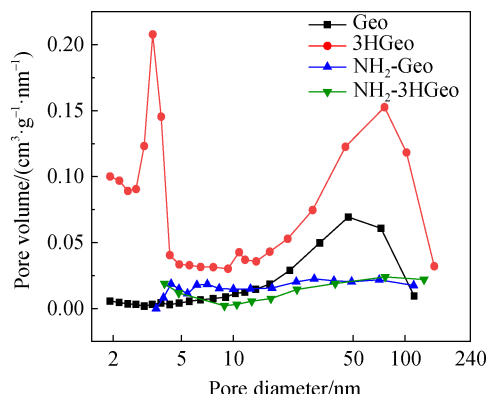


图2 不同地聚物样品的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of geopolymers at different stages



(a) N_2 adsorption-desorption isotherms of Geo, 3HGeo, NH_2 -Geo and NH_2 -3HGeo



(b) Pore size distributions of Geo, 3HGeo, NH_2 -Geo and NH_2 -3HGeo

图3 Geo、3HGeo、 NH_2 -Geo 和 NH_2 -3HGeo 的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption curves and pore size distribution curves of amino-modified multigrade porous geopolymers of Geo, 3HGeo, NH_2 -Geo and NH_2 -3HGeo

化为钠型八面沸石^[26]。此外，酸改性多孔地聚物(3HGeo)样品中八面沸石晶体的特征衍射峰消失，推测可能是因为硝酸处理导致八面沸石的晶体结构被破坏。观察氨基改性前后样品的XRD谱可知，接枝APTES不会改变多孔地聚物的骨架结构。

2.1.2 样品孔隙结构 图3为Geo、3HGeo、 NH_2 -Geo 和 NH_2 -3HGeo 的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图，相关数据汇总于表1。由图3a可见，所有样品均具有IV型等温线和H3型滞后环，表明样品富含介孔结构。表1数据显示，Geo的BET比表面积为 $26.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔体积为 $0.051 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，而3HGeo的比表面积和孔体积分别增至 $343.87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.1679 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，分别是Geo样品的12.94倍和3.29倍。由图3b可见，3HGeo的介孔比例明显增大，这表明酸处理可以显著提高地聚物材料的BET比表面积。对比氨基改性前后样品的比表面积和孔体积可以发现，氨基改性后样品的比表面积和孔体积均出现一定程度的下降，这是因为硅烷偶联剂分子与地聚物表面硅羟基反应后，占据或堵塞了地聚物某些孔结构通道的入口，这与Chen等^[27]的研究结果一致。

2.1.3 样品的傅里叶变换红外光谱 图4为Geo、3HGeo、 NH_2 -Geo 和 NH_2 -3HGeo 的FTIR光谱。

由图4a可见，位于 3460 cm^{-1} 处的宽吸收属于O—H的伸缩振动，表明Geo和3HGeo样品中均富含Si—OH基团或吸附水^[28]。位于 1640 cm^{-1} 附近的吸收带与吸附水有关，而 458 cm^{-1} 的吸收带则属于Si—O—Si键的弯曲振动。在 $1010 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内，3HGeo的S—O—T(T=Si/Al)键的不对称伸缩振

表 1 Geo、3HGeo、NH₂-Geo、NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo 和 NH₂-3HGeo 的 BET 比表面积、孔体积和平均孔径
Table 1 BET specific surface area, pore volume, and average pore size of Geo,3HGeo,NH₂-Geo,NH₂-1HGeo,NH₂-2HGeo and NH₂-3HGeo

Samples	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
Geo	26.57	0.051 1	23.57
3HGeo	343.87	0.167 9	8.27
NH ₂ -Geo	27.21	0.072 7	16.95
NH ₂ -1HGeo	42.76	0.075 9	12.29
NH ₂ -2HGeo	88.53	0.056 5	11.38
NH ₂ -3HGeo	167.83	0.103 5	34.18

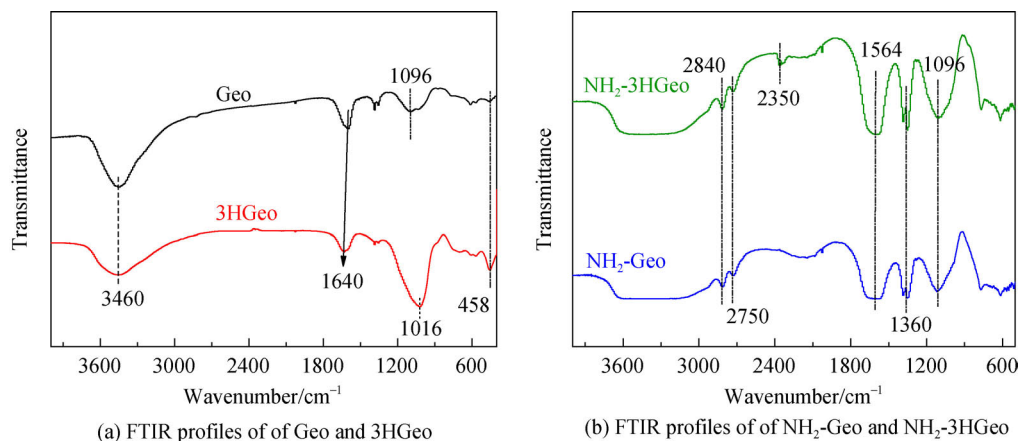
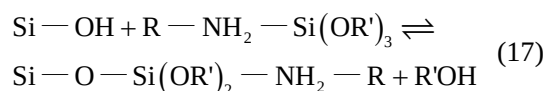


图 4 Geo、3HGeo、NH₂-Geo 和 NH₂-3HGeo 的 FTIR 光谱
Fig. 4 FTIR profiles of Geo,3HGeo,NH₂-Geo and NH₂-3HGeo

动吸收带位置向小波数方向移动,这是由于酸处理引起 Si—O—T 键强度降低,而 3HGeo 更强的振动是由于酸处理引入了更多的极性基团或改变了局部化学环境,从而导致振动强度增加。由图 4b 可见,NH₂-Geo 和 NH₂-3HGeo 在 2750 cm⁻¹ 和 2840 cm⁻¹ 处出现—CH₂ 和—CH₃ 基团的特征吸收带,表明 APTES 分子通过硅烷化反应成功接枝到多孔地聚物的表面。此外,NH₂-3HGeo 在 2350 cm⁻¹ 处出现了—NH₂ 基团吸收带,表明其表面的氨基含量高于 NH₂-Geo,这是酸处理改性增加了多孔地聚物的孔隙率和硅羟基含量,进而提高了氨基的接枝量。

2.1.4 样品热重分析 图 5 为氨基改性地聚物的热重分析曲线和氨基改性多孔地聚物的硅羟基含量和氨基含量曲线图。由图 5a 可见,Geo 和 3HGeo 在低于 200 °C 时的重量损失源于地聚物表面物理吸附的残余水。而高于 200 °C 的质量损失则与化学键合的羟基有关,据此推断,Geo 和 3HGeo 表面硅羟基含量(损失)分别约为 2.67%(1.57 mmol·g⁻¹)和 7.58%(4.46 mmol·g⁻¹),表明酸处理增加了地聚物的 Si—OH 含量。NH₂-Geo 和 NH₂-3HGeo 在 50~200 °C 的质量损失与地聚物表面和孔隙上水的解吸有关,

而 200~1000 °C 范围内的质量损失归因于氨基官能团的分解。图 5b 显示了氨基改性多孔地聚物的硅羟基和氨基含量,NH₂-Geo、NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo 和 NH₂-3HGeo 的氨基含量分别为 0.92、1.30、1.39 mmol·g⁻¹ 和 1.67 mmol·g⁻¹,而 Geo 的硅羟基含量是 1.57 mmol·g⁻¹。硅羟基与 APTES 的接枝反应原理如式(17)所示。可见,硅羟基与氨基硅烷的缩合反应是一个动态平衡过程。根据勒夏特列原理,增加反应物(硅羟基)的浓度,会促使反应向正反应方向进行,从而提高氨基接枝量,所以当硅羟基含量充足时,更多的氨基硅烷试剂能够与之接触并发生反应,从而促进氨基接枝反应的进行,使得氨基接枝量增加。但是,硅羟基在材料表面的分布情况也会影响氨基硅烷试剂的扩散和反应,如果硅羟基含量较低,氨基硅烷试剂在接近和与硅羟基反应时受到的空间位阻较小,反应容易进行;而当硅羟基含量较高时,在反应初期可能会因为硅羟基之间距离较近而产生一定的空间位阻,影响氨基硅烷试剂的有效扩散和反应^[29]。



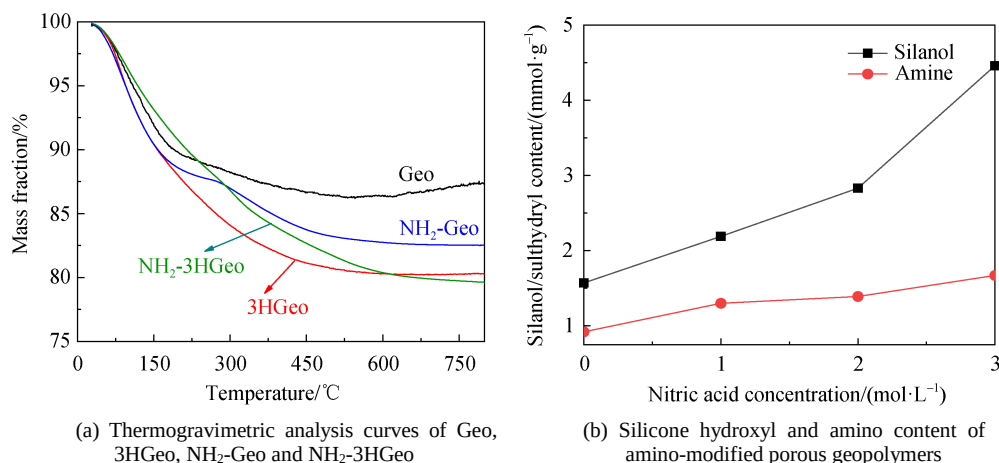


图5 Geo、3HGeo、NH₂-Geo 和 NH₂-3HGeo 的热重分析曲线以及氨基改性多孔地聚物的硅羟基和氨基含量
Fig. 5 Thermogravimetric analysis curves of Geo, 3HGeo, NH₂-Geo, NH₂-3HGeo and silicone hydroxyl and amino content of amino-modified porous geopolymers

2.1.5 样品微观结构 图6为样品的扫描电子显微镜照片。由图6a和图6b可见, Geo具有典型的胶凝状和不规则结构。经过硝酸处理得到的3HGeo结构疏松, 孔隙增多, 结合表1中数据, 可以直观地看到比表面积的增加。由图6c和图6d可见, 氨基改性后, APTES占据和堵塞地聚物的许多孔道, 导致BET比表面积降低, 这与表1结果一致。

2.2 样品的重金属吸附性能

2.2.1 Pb²⁺的吸附性能 图7为样品对Pb²⁺吸附性能及各个因素对Pb²⁺吸附性能的影响。

由图7a可见, Geo和3HGeo对Pb²⁺的吸附量分别为162.30 mg·g⁻¹和186.30 mg·g⁻¹, 这是因为酸处理提高了样品的比表面积和硅羟基含量, 提高了吸附性能; NH₂-Geo、NH₂-3HGeo对Pb²⁺的吸附量更高, 分别为321.60 mg·g⁻¹和399.60 mg·g⁻¹, 表明酸改性后接枝氨基可以显著提升Pb²⁺的吸附性能。此外, NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo和NH₂-3HGeo对Pb²⁺的吸附量呈上升趋势, 结合表1数据, 证实吸附量与BET比表面积和氨基含量呈正相关。由

图7b可见, 随着吸附剂投加量增加, NH₂-3HGeo对Pb²⁺的吸附率迅速上升并趋于稳定, NH₂-1HGeo和NH₂-2HGeo对Pb²⁺的去除率也呈上升趋势, 但三者对Pb²⁺的吸附量却随投加量增加而减少, 特别地, 当投加量小于0.6 g时, NH₂-3HGeo的吸附量高达521.60 mg·g⁻¹。由图7c见, 在前60 min, NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo和NH₂-3HGeo对Pb²⁺的吸附率分别快速升至35.78%、50.82%和85.69%, 吸附量也迅速增加, 随后去除率增速减缓, 分别在第360、300 min和240 min达到最大, 达到吸附平衡时间, 三者对Pb²⁺的吸附率分别为48.01%、70.10%和99.90%, 吸附量分别为192.40、280.40 mg·g⁻¹和399.60 mg·g⁻¹。由于吸附位点和孔道表面被占据, Pb²⁺的吸附变得困难, 同时, Pb²⁺浓度降低, Pb²⁺与吸附剂之间物质传递的驱动力减小, 不利于进一步吸附。由图7d可见, 随着温度的上升, Pb²⁺的吸附量也随之增加。当温度为45℃时, NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo和NH₂-3HGeo对Pb²⁺的去除率分别为57.50%、81.30%和99.99%, 这是由

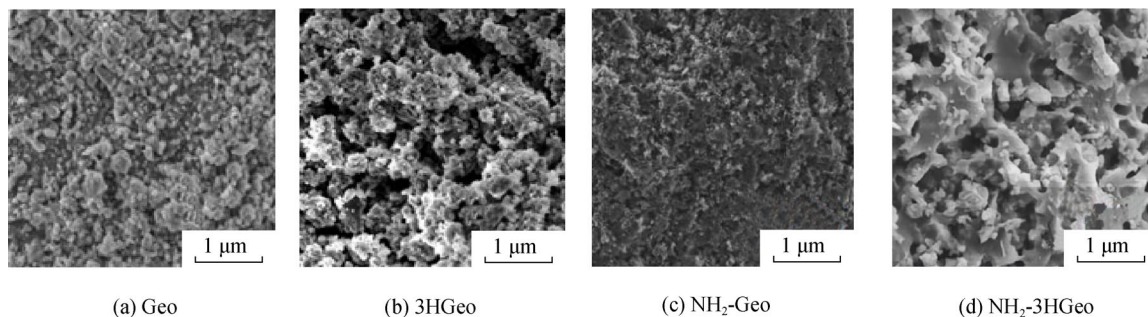
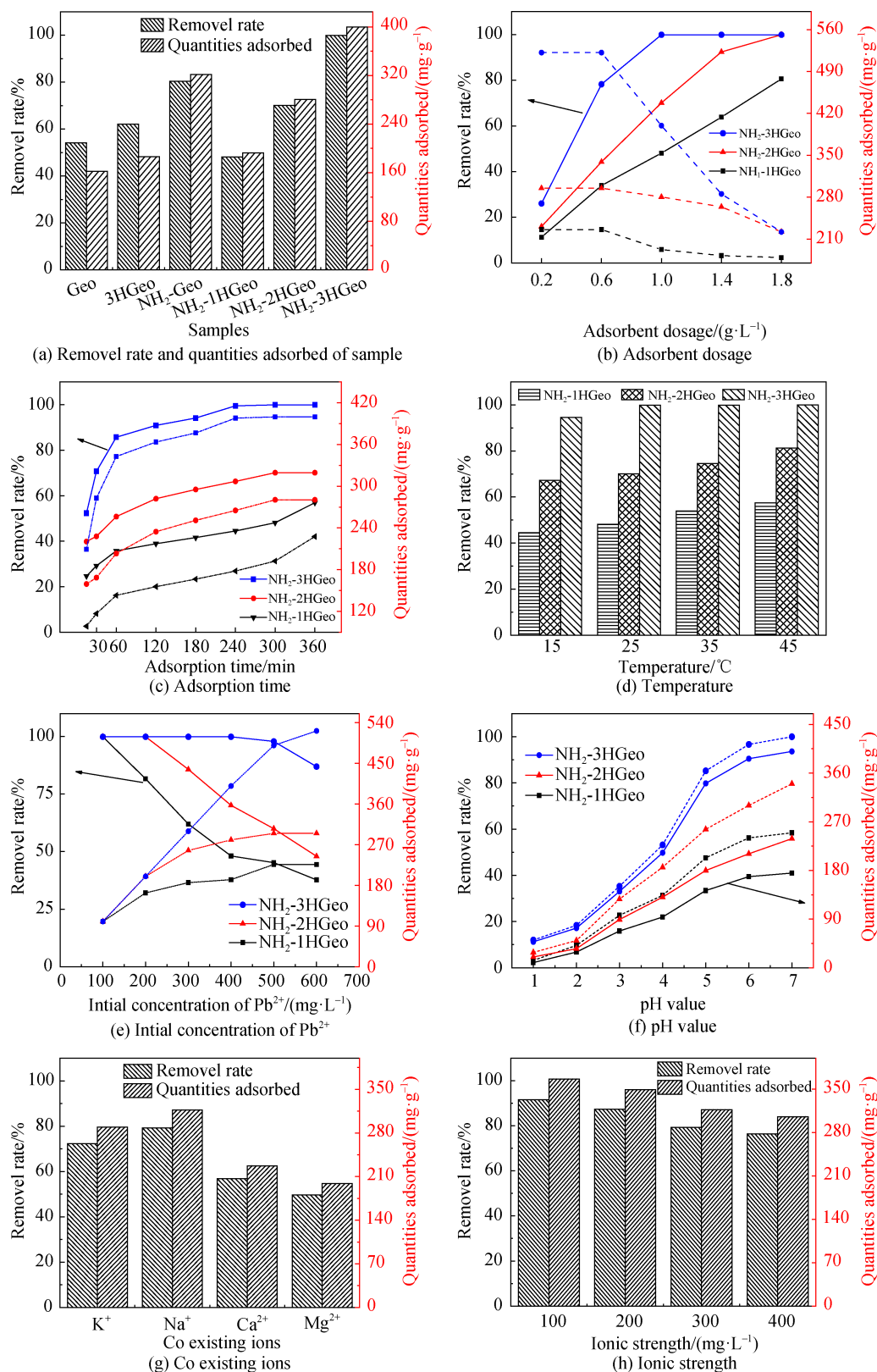


图6 Geo、3HGeo、NH₂-Geo 和 NH₂-3HGeo 的SEM照片
Fig. 6 SEM images of Geo, 3HGeo, NH₂-Geo and NH₂-3HGeo

图 7 样品对 Pb²⁺吸附性能及各个因素对 Pb²⁺吸附性能的影响Fig. 7 Adsorption capacity of each sample for Pb²⁺ and the influence of samples on the adsorption capacity of Pb²⁺

于高温加快了 Pb²⁺与吸附剂表面的碰撞。综上所述,从节能等角度考虑,后续选择室温 25 °C 进

行吸附实验。由图 7e 可见,随着初始 Pb²⁺浓度从 100 mg·L⁻¹增加到 700 mg·L⁻¹, NH₂-1HGeo、NH₂-

2HGeo 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 的吸附容量依次提升并达到饱和, 分别为 226.00 、 $295.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $521.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。高初始浓度增加了 Pb^{2+} 数量及浓度差, 促使着 Pb^{2+} 向吸附剂内部迁移并与内部的结合位点结合, 提升吸附容量。然而, 吸附剂对 Pb^{2+} 的去除率随着初始浓度的提高而降低, 主要是因为初始浓度较低时, Pb^{2+} 总量较小, 而吸附剂上的结合位点数量是一定的, 足以吸附大部分的 Pb^{2+} , 故去除率较高, 但是当初始浓度升高时, Pb^{2+} 总量增加, 已经达到吸附平衡的吸附位点已经被 Pb^{2+} 占据, 无法结合剩余的 Pb^{2+} , 故会有较多数量的 Pb^{2+} 未被吸附, 使得吸附剂吸附容量提高的同时对溶液中 Pb^{2+} 的去除率降低^[30]。由图 7f 可见, 随着溶液 pH 值升高, 吸附量不断增加, 在 pH 值较低时吸附效果较差, 这是由于在酸性条件下, H_3O^+ 的浓度较高, 会与 Pb^{2+} 竞争吸附剂上的吸附位点, 且由于半径较小会更容易进入吸附剂的孔隙内部进行离子交换^[31], 同时氨基的质子化导致样品与 Pb^{2+} 之间产生静电排斥, 降低了吸附率, 而随着 pH 值的增大, H_3O^+ 的浓度降低, 与 Pb^{2+} 的竞争吸附会减小, Pb^{2+} 会占据更多的结合位点, 吸附量会增加。由图 7g 可见, 4

种阳离子都在一定程度上影响了 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 对 Pb^{2+} 的吸附性能, 其中, 二价阳离子对吸附性能的影响大于一价阳离子。当 Ca^{2+} 存在时, 吸附率下降至 49.28% ; 当 Na^+ 存在时, 吸附率为 81.18% , 这是由于同质离子之间存在竞争吸附。由图 7h 可见, 随着 Na^+ 浓度从 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 对 Pb^{2+} 的去除率从 91.60% 下降到 76.38% , 吸附量从 $366.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $305.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这主要归因于竞争吸附效应, 随着 Na^+ 浓度的增加, 其与 Pb^{2+} 在吸附剂上的竞争愈发激烈, 导致 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 对 Pb^{2+} 的吸附性能减弱。

2.2.2 吸附动力学 图 8 为 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 吸附动力学拟合曲线, 具体参数见表 2。由图 8 和表 2 可见, 在准一级动力学模型中, 三者的相关系数 R_1^2 值分别为 0.9701 、 0.9951 和 0.8729 , 但其准一级动力学的 Q_{ecal1} (吸附量的理想值) 小于图 8b 中的实验值。 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 的吸附常数在此模型中最高。Elovich 模型(见图 8c)和颗粒内扩散模型(见图 8d)也能较好地拟合 Pb^{2+} 在 3 个样品上的吸附过程。3 个样品吸附 Pb^{2+} 的准二级动力学模型显示了最高的相关系数 R_2^2 值, 分别为

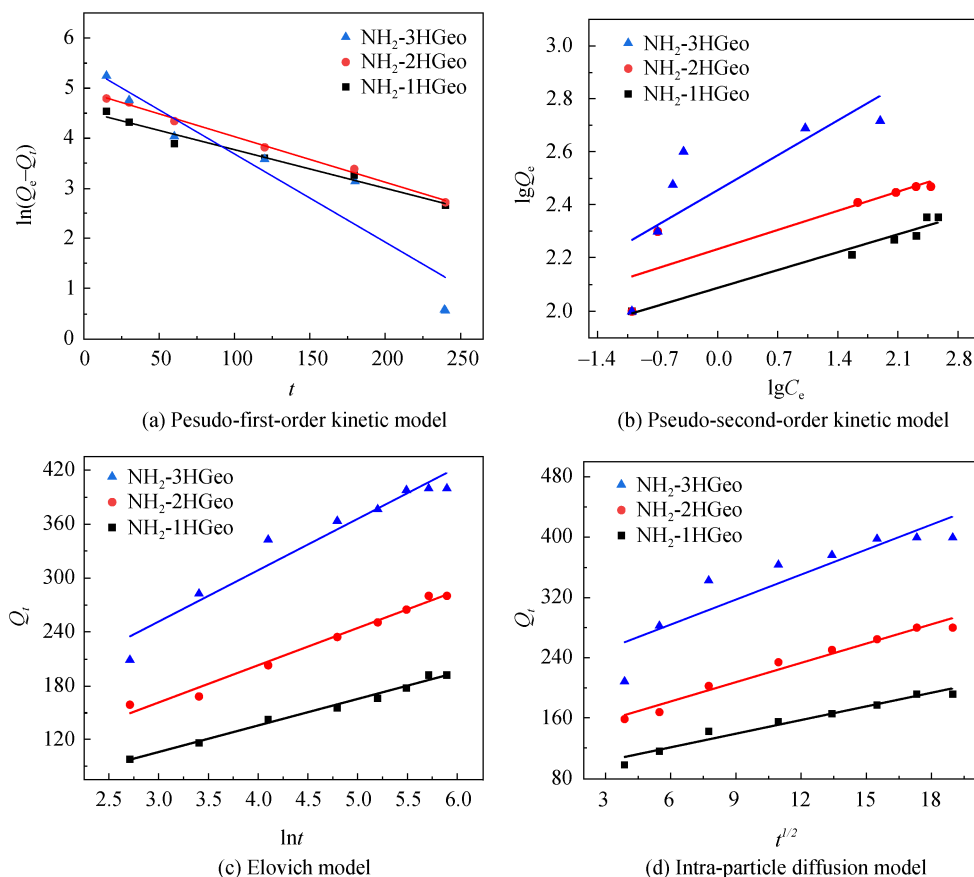


图 8 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 吸附 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 8 Adsorption kinetics curve of Pb^{2+} adsorption of $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$, $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ and $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$

表 2 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 吸附 Pb^{2+} 的动力学曲线参数
Table 2 Kinetic parameters of the adsorption of Pb^{2+} in $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$, $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ and $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$

Kinetics model	Parameter	Samples		
		$\text{NH}_2\text{-1HGeo}$	$\text{NH}_2\text{-2HGeo}$	$\text{NH}_2\text{-3HGeo}$
Pseudo-first-order	$Q_{\text{ecal1}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	93.73	139.90	231.70
	$K_1\times 10^{-4}/(1\cdot\text{min}^{-1})$	76.80	90.80	175.70
	R_1^2	0.970 1	0.995 1	0.872 9
Pseudo-second-order	$Q_{\text{ecal2}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	202.84	296.74	416.67
	$K_2\times 10^{-4}/(1\cdot\text{min}^{-1})$	1.884 5	1.392 0	1.591 5
	R_2^2	0.984 8	0.997 0	0.999 6
Elovich	$\alpha/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1})$	76.52	96.15	160.97
	$\beta/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.034 0	0.024 0	0.018 0
	R_3^2	0.986 0	0.981 7	0.928 3
Intra-particle diffusion	$K_4/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1})$	4.95	6.58	8.32
	C_i	83.10	107.52	163.67
	R_4^2	0.934 7	0.952 0	0.760 1

0.995 2、0.997 8 和 0.999 9，计算得到吸附容量理想值与实验值最为接近。因此，准二级动力学模型可以更好地拟合 Pb^{2+} 在 3 种氨基改性多孔地聚物上的吸附过程，表明其吸附过程主要以化学吸附为主导。

2.2.3 吸附等温线 吸附等温线对于揭示吸附质与吸附剂间的关系至关重要。为分析氨基改性多级孔地聚物吸附 Pb^{2+} 的机理，本工作采用了 Langmuir、Freundlich、Temkin 和 D-R 4 种吸附等温线模型。图 9 为 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和

$\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 对 Pb^{2+} 的吸附等温线模型，表 3 为 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 对 Pb^{2+} 的吸附等温线曲线。由图 9 和表 3 可见，Langmuir 模型对 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 的相关系数最高，分别为 0.999 9、0.999 6 和 0.999 9。根据该模型，三者对 Pb^{2+} 的最大理论吸附容量分别为 232.23、321.34 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 519.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，与图 7b 的实验值高度吻合，表明氨基改性多孔地聚物对 Pb^{2+} 的吸附过程属于单分子层吸附。

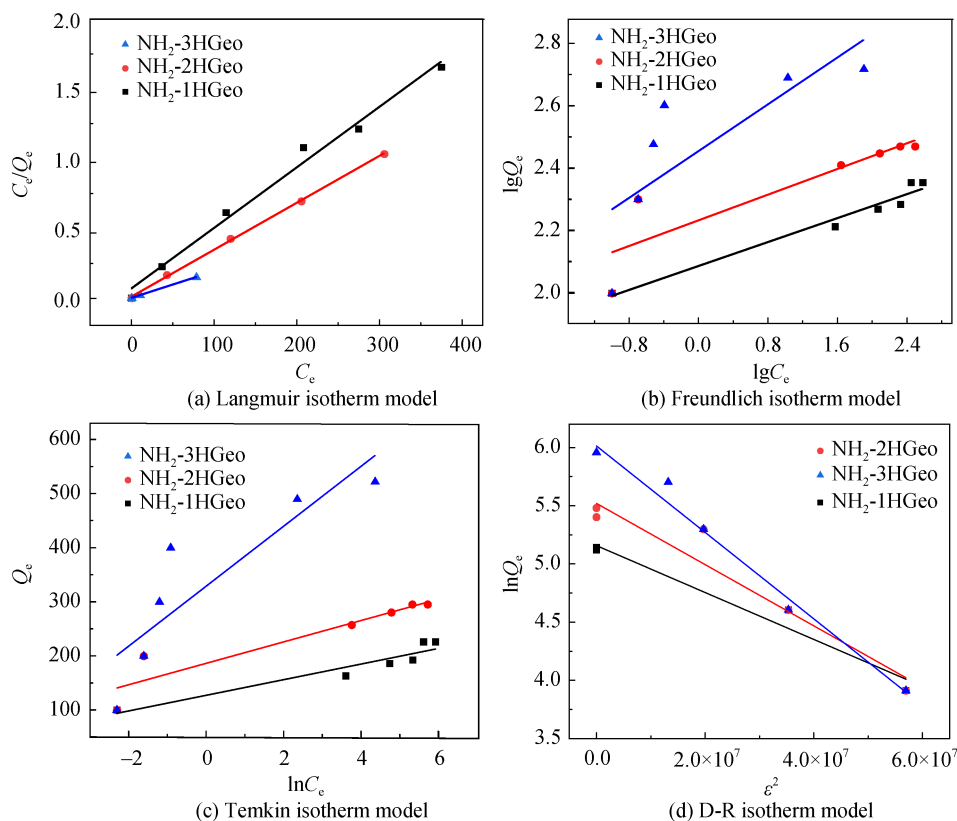


图 9 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$ 、 $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ 和 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 对 Pb^{2+} 的吸附等温线模型

Fig. 9 $\text{NH}_2\text{-1HGeo}$, $\text{NH}_2\text{-2HGeo}$ and $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ Adsorption isotherm model for Pb^{2+} adsorption on isotherm models for Pb^{2+}

表 3 NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo 和 NH₂-3HGeo 对 Pb²⁺ 的吸附等温线曲线参数
Table 3 Parameters of adsorption isotherm curves of NH₂-1HGeo, NH₂-2HGeo and NH₂-3HGeo

Isotherm	Parameters	Samples		
		NH ₂ -1HGeo	NH ₂ -2HGeo	NH ₂ -3HGeo
Langmuir model	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	232.23	321.34	519.37
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	1.675 7	0.922 4	7.285 4
	R_L^2	0.999 9	0.999 6	0.999 9
Freundlich model	$1 \cdot n^{-1}$	0.126 1	0.116 3	0.296 9
	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}/(\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}))$	7.28	128.84	193.44
	R_F^2	0.829 9	0.636 4	0.624 5
Temkin model	$K_T/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	6.03	7.15	0.36
	$b/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	12.55	17.13	41.24
	R_T^2	0.894 3	0.672 9	0.723 5
D-R model	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	173.69	249.61	408.84
	$\beta \times 10^{-8}/(\text{mol} \cdot \text{kJ}^{-1})^2$	2.01	2.63	3.71
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	4987.55	4360.21	3671.12
	R_{D-R}^2	0.964 3	0.928 3	0.982 2

2.2.4 吸附热力学 热力学分析揭示了 Pb²⁺在 NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo 和 NH₂-3HGeo 上吸附过程的自发性和稳定性。如图 10 和表 4 所示, 3 种吸附剂的焓变均为正值, 表明吸附为吸热过程; 熵变也为正, 反映了固体–液体界面化学计量数的增加; 吉布斯自由能变化均小于 0, 表明吸附过程是自发的、稳定的。此外, 随着温度升高, Δ*G* 值降低, 表明温度的升高有利于 Pb²⁺的吸附。

2.2.5 氨基改性多孔地聚物的循环性能 为了评估其循环性能, 对氨基改性多级孔地聚物 (NH₂-3HGeo)进行了 5 次吸附–解吸循环实验, 以检验其可重复利用性。结果如图 11 所示, 经过 5 次循环后, NH₂-3HGeo 的吸附率仍高达 90.2%, 表明其具有良好的循环利用性能。

2.2.6 氨基改性多孔地聚物的 Pb²⁺吸附机理 图 12 为 NH₂-3HGeo 吸附 Pb²⁺前后的 XPS 谱。由图 12a 可见, NH₂-3HGeo 吸附 Pb²⁺后, 可以观察到产生了属于 Pb 4*f* 的特征峰, 该峰在图 12b 一步可分为 Pb 4*f*_{7/2}(139.10 eV)和 Pb 4*f*_{5/2}(143.94 eV)^[32], 表明 Pb²⁺成功吸附于 NH₂-3HGeo 样品上。由图 12c 和图 12d 可以观察到, NH₂-3HGeo 吸附 Pb²⁺后, N 1*s* 光谱中 –NH₂ 的峰位由 399.33 eV 上升到 399.84 eV, 峰面

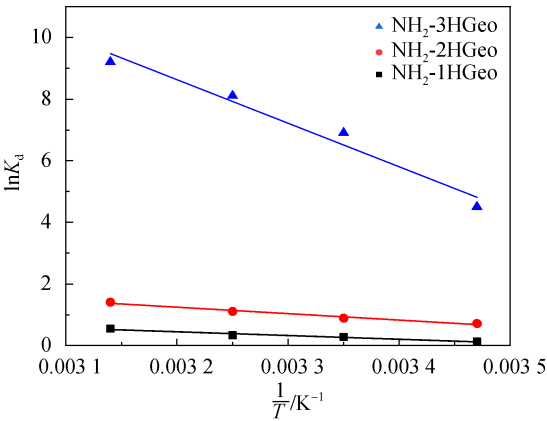


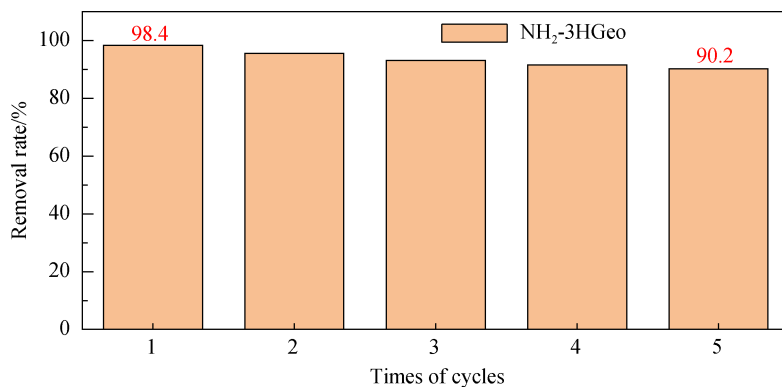
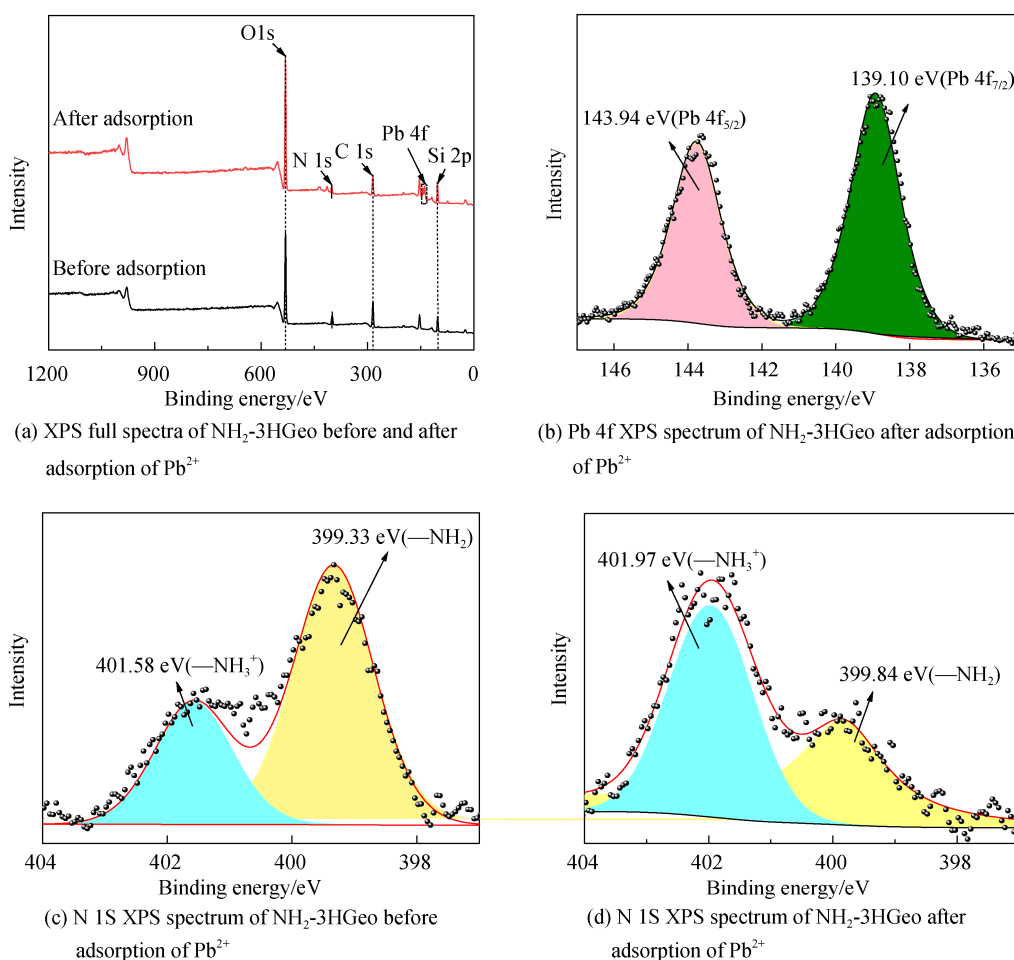
图 10 NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo 和 NH₂-3HGeo 吸附 Pb²⁺ 的热力学参数拟合曲线

Fig.10 Thermodynamic parameter fitting curves of Pb²⁺ adsorption by NH₂-1HGeo, NH₂-2HGeo and NH₂-3HGeo

积由 68.70%下降到 52.41%, 表明 –NH₂ 与 Pb²⁺结合, 使得游离的 –NH₂ 数量减少, 在谱图中表现为峰位上升, 峰面积下降; –NH₃⁺的峰位 401.58 eV 由上升到 401.97 eV, 这说明 –NH₃⁺也与 Pb²⁺进行吸附反应, 峰面积由 31.30 %上升到 47.59 %, 这是由于在吸附过程中发生了质子化反应, 有更多的 –NH₂ 接受质子形成 –NH₃⁺^[33]。

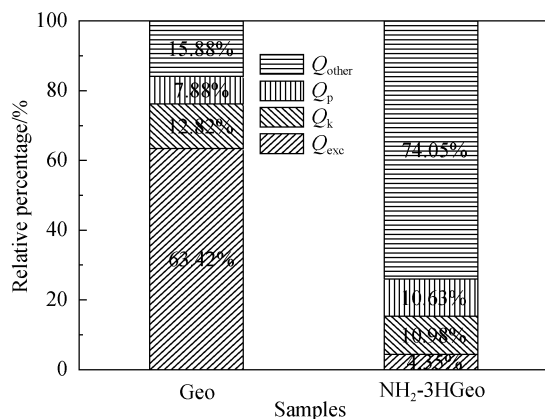
表 4 NH₂-1HGeo、NH₂-2HGeo 和 NH₂-3HGeo 吸附 Pb²⁺ 的热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters of Pb²⁺ adsorption on NH₂-1HGeo, NH₂-2HGeo and NH₂-3HGeo

Samples	R^2	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
				288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
NH ₂ -1HGeo	0.963 1	11.093 2	0.038 0	–0.276 2	–0.640 2	–1.000 2	–1.360 2
NH ₂ -2HGeo	0.981 9	18.194 4	0.067 1	–1.616 5	–2.283 5	–2.943 5	–3.603 5
NH ₂ -3HGeo	0.980 3	131.548 5	0.463 9	–11.263 6	–15.952 9	–19.816 6	–24.950 9

图 11 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 的循环使用性能Fig. 11 Recycling performance of $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 图 12 $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ 吸附 Pb^{2+} 前后的 XPS 谱Fig. 12 XPS spectra of $\text{NH}_2\text{-3HGeo}$ before and after adsorption of Pb^{2+}

2.2.7 不同机理对 Pb^{2+} 吸附的贡献 地聚物具有类沸石多孔阴离子骨架结构和较大比表面积, 可通过范德华力、静电吸引、离子交换和表面羟基络合等作用吸附 Pb^{2+} [34]。经氨基($-\text{NH}_2$)改性后, 由于氨基中的氮原子有孤对电子, 与 Pb^{2+} 形成的配位键, 比 Geo 的物理吸附、离子交换和羟基络

合吸附具有更高的吸附亲和力, 使得吸附更加稳定。图 13 为不同吸附作用对地聚物和氨基改性多级孔地聚物吸附 Pb^{2+} 的贡献率。由图 13 可见, Geo 的吸附主要通过离子交换(63.42%)、物理吸附(7.88%)、表面沉淀(12.82%)和官能团络合(15.88%)进行, 其中, 离子交换占主导, 这归因于 Geo 独特

图 13 Pb^{2+} 在样品上的不同吸附机制Fig. 13 Different adsorption mechanisms of Pb^{2+} on the samples

的类沸石多孔阴离子骨架结构和其中少量的八面沸石。而 $NH_2-3HGeo$ 的吸附机理则显著不同，官能团络合(73.02%)成为主导机制，其次是物理吸附(10.98%)、表面沉淀(10.74%)和离子交换(4.35%)，这种转变主要归因于酸处理改性增加了多孔地聚物的孔隙率和硅羟基含量，进而提高了氨基的接枝量，氨基改性多孔地聚物中的氨基基团与 Pb^{2+} 发生化学反应，形成稳定的络合物。

3 结论

以多孔地聚物为基材，通过酸处理和氨基改性相结合的方法，成功制备出具有高比表面积和多孔结构的氨基改性多孔地聚物。氮气物理吸附结果表明，酸处理不仅显著增加了地聚物的比表面积(增至12.94倍)、有效改善了孔结构，热重分析结果表明，酸处理使得地聚物表面产生了更多的活性位点(如硅羟基 $Si-OH$)，这些位点可以作为后续接枝反应的活性中心。所制 $NH_2-3HGeo$ 样品对具有较高的 Pb^{2+} 的吸附容量和良好的循环利用性，其对 Pb^{2+} 的最大吸附容量达 $521.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，经5次吸附-解吸循环后，吸附率仍达90.2%，为地聚物材料在重金属废水处理中的应用提供了新的思路。XPS分析结果表明， $-NH_2$ 与 Pb^{2+} 络合的实质是 $-NH_2$ 发生了质子化反应形成 $-NH_3^+$ ，不同吸附机理的贡献表明，Geo主要通过离子交换吸附 Pb^{2+} ，而 $NH_2-3HGeo$ 则主要通过官能团络合。本工作对洞察地聚物和改性地聚物的微观结构、加强理解其吸附重金属离子的机理奠定了一定的理论基础。

参考文献:

[1] SINGH S, U B, KUMAR NAIK T S S, et al. Graphene oxide-based

novel MOF nanohybrid for synergic removal of $Pb(II)$ ions from aqueous solutions: Simulation and adsorption studies[J]. Environ Res, 2023, 216(Pt 4): 114750.

- [2] WEI S X, DU G, LI C H, et al. Removal mechanism of $Pb(II)$ from soil by biochar-supported nanoscale zero-valent iron composite materials[J]. RSC Adv, 2024, 14(26): 18148–18160.
- [3] ALSALEM H S, ALATAWI R A S, BUKHARI A A H, et al. Adsorption and removal of $Pb(II)$ via layer double hydroxide encapsulated with chitosan; synthesis, characterization adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, & optimization via Box-Behnken design[J]. Int J Biol Macromol, 2024, 283(Pt 1): 137517.
- [4] CHAN M, DOAN H, DANG-VU T. An investigation of lanthanum recovery from an aqueous solution by adsorption (ion exchange)[J]. Inorganics, 2024, 12(9): 255.
- [5] 吴国维. 膜处理技术在矿井废水处理中的应用[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(1): 165–167.
- WU Guowei. Leather Manuf Environ Technol, 2023, 4(1): 165–167.
- [6] JYOTHILAKSHMI V P, MANU R, SWAMINATHAN S. The fabrication of $TiO_2/AgCNF/Nafion/GC$ electrodes for simultaneous electrochemical detection of $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Cu(II)$, and $Hg(II)$ by optimizing the porosity of electrospun TiO_2 nanofibers[J]. J Appl Electrochem, 2024, 54(10): 2377–2387.
- [7] LIU S S, ZHUANG Q R, HUANG H J, et al. Removal effect of coagulating sedimentation method on polyethylene microplastics in water [J]. Asian Agric Res, 2023, 15(9): 31–43.
- [8] ISAM M, BALOO L, CHABUK A, et al. Optimization and modelling of $Pb(II)$ and $Cu(II)$ adsorption onto red algae (*Gracilaria changii*)-based activated carbon by using response surface methodology[J]. Biomass Convers Biorefin, 2024, 14(15): 16799–16818.
- [9] WANG W Y, WEN C X, ZHENG D Y, et al. Simultaneous degradation of RhB and reduction of $Cr(VI)$ by MIL-53(Fe)/Polyaniline (PANI) with the mediation of organic acid[J]. Chin J Chem Eng, 2022, 42: 55–63.
- [10] 罗清龙, 董明哲, 李军, 等. 吸附法分离盐湖卤水中锂的研究进展[J]. 盐湖研究, 2023, 31(1): 106–115.
- LUO Qinglong, DONG Mingzhe, LI Jun, et al. J Salt Lake Res, 2023, 31(1): 106–115.
- [11] 李敏, 赵冰, 李传斌, 等. 8-HQ 纳米纤维对水体中 $Cr(VI)$ 的超高吸附性能[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(8): 3227–3234.
- LI Min, ZHAO Bing, LI Chuanbin, et al. J Saf Environ, 2024, 24(8): 3227–3234.
- [12] CARMALIN S A, LIMA E C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption[J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2018, 150: 1–17.
- [13] KACZOROWSKA M A, BOŻEJEWICZ D. The application of chitosan-based adsorbents for the removal of hazardous pollutants from aqueous solutions: A review[J]. Sustainability, 2024, 16(7): 2615.
- [14] WU D, WANG Y G, LI Y, et al. Phosphorylated chitosan/ $CoFe_2O_4$ composite for the efficient removal of $Pb(II)$ and $Cd(II)$ from aqueous solution: Adsorption performance and mechanism studies[J]. J Mol Liq, 2019, 277: 181–188.
- [15] 靳翠鑫, 杜玉成, 李杨, 等. 氨基功能化硅藻土复合纳米材料的制备及其对 $Pb(II)$ 、 $Cr(VI)$ 的吸附性能[J]. 中国粉体技术, 2020, 26(4): 1–8.
- JIN Cuixin, DU Yucheng, LI Yang, et al. China Powder Sci Technol, 2020, 26(4): 1–8.
- [16] ZHANG H N, LIU X M, HAN J P, et al. Acid-resistant chitosan/graphene oxide adsorbent for Cu^{2+} removal: The role of mixed cross-

- linking and amino-functionalized[J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 273(Pt 1): 133096.
- [17] ZHANG Y Y, MAGAGNIN L, YUAN K Z, et al. Highly-efficient removal of Pb (II) from water by mesoporous amino functionalized silica aerogels: Experimental, DFT investigations and Life Cycle Assessment[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, 345: 112280.
- [18] GUO C E, WANG Y Y, WANG F Z, et al. Adsorption performance of amino functionalized magnetic molecular sieve adsorbent for effective removal of lead ion from aqueous solution[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(9): 2353.
- [19] 徐翔宇, 白金州, 陈运双, 等. 工业固废地质聚合物的制备工艺及其应用研究[J]. *有色金属工程*, 2021, 11(5): 110–121.
XU Xiangyu, BAI Jinzhou, CHEN Yunshuang, et al. Nonferrous Met Eng, 2021, 11(5): 110–121.
- [20] 张凯铭, 杨浪, 饶峰, 等. 地质聚合物多孔材料的制备及应用研究进展[J]. *金属矿山*, 2022(10): 226–237.
ZHANG Kaiming, YANG Lang, RAO Feng, et al. *Met Mine*, 2022(10): 226–237.
- [21] 朱颖灿, 张祖华, 刘意, 等. 地质聚合物基废水处理吸附材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(8): 2458–2467.
ZHU Yingcan, ZHANG Zuhua, LIU Yi, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(8): 2458–2467.
- [22] HE P Y, GUO Z L, ZHANG X M, et al. Development of sulfhydryl grafted hierarchical porous geopolymer for highly effective removal of Pb (II) from water[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 334: 125954.
- [23] 陆艳, 罗中秋, 周新涛, 等. 铜渣铁基类沸石地质聚合物吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺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.
- [24] XU Z H, JIANG Z, WU D D, et al. Immobilization of strontium-loaded zeolite A by metakaolin based-geopolymer[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(5): 4434–4439.
- [25] SU Q Q, WEI X, YANG G Y, et al. *In-situ* conversion of geopolymer into novel floral magnetic sodalite microspheres for efficient removal of Cd(II) from water[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 453: 131363.
- [26] REN Z X, WANG L J, LI Y, et al. Synthesis of zeolites by *in situ* conversion of geopolymers and their performance of heavy metal ion removal in wastewater: A review[J]. *J Clean Prod*, 2022, 349: 131441.
- [27] CHEN H, DONG S Y, ZHANG Y J, et al. Robust structure regulation of geopolymer as novel efficient amine support to prepare high-efficiency CO₂ capture solid sorbent[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131577.
- [28] AÇIŞLI Ö, ACAR İ, KHATAEE A. Preparation of a surface modified fly ash-based geopolymer for removal of an anionic dye: Parameters and adsorption mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 295: 133870.
- [29] HERNÁNDEZ-MORALES V, NAVA R, ACOSTA-SILVA Y J, et al. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with-NH₂ groups[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 160: 133–142.
- [30] TAN T H, MO K H, LING T C, et al. Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal[J]. *Environ Technol Innov*, 2020, 18: 100684.
- [31] MEDINA T J, ARREDONDO S P, CORRAL R, et al. Microstructure and Pb²⁺ adsorption properties of blast furnace slag and fly ash based geopolymers[J]. *Minerals*, 2020, 10(9): 808.
- [32] FU L K, WANG S X, LIN G, et al. Post-modification of UiO-66-NH₂ by resorcinol aldehyde for selective removal of Pb(II) in aqueous media[J]. *J Clean Prod*, 2019, 229: 470–479.
- [33] DUAN X Y, WANG K Q, WANG L, et al. A novel UiO-66-NH₂@TA adsorbent for effective solid-phase extraction of Pb (II) from environmental water and juices[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, 671: 131700.
- [34] LIU Y, MENG Y, QIU X M, et al. Novel porous phosphoric acid-based geopolymer foams for adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) mixtures: Behavior and mechanism[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(4): 7030–7039.

Lead ion Adsorption Performance and Mechanism of Amino Modified Porous Geopolymer

LIU Pengpeng, HE Panyang, SU Feng, GUO Zhonglin, CHEN Tianxing, ZHANG Xiaomin, SONG Xuewen
(School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction This paper was to prepare amino-modified porous geopolymer (NH₂-3HGeo) based on geopolymer *via* acid treatment and post-grafting, and investigate its adsorption performance and mechanism for lead in water. Acid treatment increased the specific surface area of the geopolymer and optimized its pore structure. The maximum adsorption capacity of NH₂-3HGeo for Pb²⁺ reached 521.6 mg·g⁻¹. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetics and the Langmuir model, indicating a monolayer chemical adsorption. Geopolymer could mainly adsorb Pb²⁺ through ion exchange, while NH₂-3HGeo primarily complexed with Pb²⁺ through functional groups. After five cycles, the Pb²⁺ removal rate of NH₂-3HGeo still reached 90.6%, demonstrating a good recyclability. The results indicated that the material could have a great potential in the field of heavy metal pollution control in water bodies.

Methods In the preparation process of amino-modified porous geopolymer, 400 g of metakaolin and 100 g of white carbon black were uniformly mixed, and then put in a sodium hydroxide solution prepared *via* dissolving 200 g of NaOH in 400 mL of deionized water as an alkaline activator and 10 mL of hydrogen peroxide solution under stirring. The resulting slurry was cast into polypropylene cubic molds and finally cured in an oven at 80 °C for 24 h to obtain the geopolymer (Geo). Subsequently, Geo was crushed and sieved to a fine powder with the sizes of 20–40 mesh. 80 g of Geo was added into 400 mL of nitric acid solutions at different concentrations (*i.e.*, 1, 2, 3, and 4 mol·L⁻¹). The mixtures were placed in a constant temperature oscillator and agitated in 200 r·min⁻¹ at 80 °C for 5 h. After the reaction, the mixtures were filtered through a 0.45 μm membrane, and the products were collected,

washed until neutral, and dried in an oven at 105 °C for 12 h, resulting in acid-treated porous geopolymers (*i.e.*, 1HGeo, 2HGeo, 3HGeo, and 4HGeo). Finally, 20 g of acid-treated porous geopolymer was placed in a round-bottom flask containing 100 mL of xylene and stirred for 30 min. Afterwards, 20 mL of aminopropyltriethoxysilane (APTES) dissolved in 100 mL of xylene was added to a flask and stirred with 200 r·min⁻¹ at 80 °C for 12 h. The solid product was collected, cleaned with xylene, and dried at 80 °C for 12 h to obtain the amino-modified porous geopolymers (*i.e.*, NH₂-1HGeo, NH₂-2HGeo, and NH₂-3HGeo). In addition, the control sample NH₂-Geo was also prepared by the same procedure.

Results and discussion This study prepares amino-modified porous geopolymers *via* acid treatment and post-grafting with porous geopolymers as a base material. The results of the BET specific surface area measurement indicate that acid treatment significantly increases the BET specific surface area of the geopolymer material. The specific surface area of sample 3HGeo (*i.e.*, 343.87 m²·g⁻¹) and pore volume (*i.e.*, 0.1679 cm³·g⁻¹) are 12.94 times and 3.29 times greater than the specific surface area (*i.e.*, 26.57 m²·g⁻¹) and pore volume (*i.e.*, 0.0511 cm³·g⁻¹) of sample Geo, respectively. The XRD patterns, FTIR spectra, and thermogravimetric analysis show that acid treatment increases the porosity and silanol content of the porous geopolymers, thereby increasing the grafting amount of amino groups. The amino groups are grafted onto the geopolymers. The results of adsorption test show that the adsorption amount is positively correlated to the BET specific surface area and amino content. The adsorption rate of NH₂-3HGeo for Pb²⁺ rapidly increases and stabilizes as the adsorbent dosage increases. With increasing adsorption time, the removal rates of NH₂-1HGeo, NH₂-2HGeo, and NH₂-3HGeo for Pb²⁺ are 48.1%, 70.1%, and 99.9% at 360 min, 300 min, and 240 min, respectively, with the increase of adsorption time. The adsorption amount of Pb²⁺ increases as the temperature increases. The adsorption capacities of NH₂-1HGeo, NH₂-2HGeo, and NH₂-3HGeo increase as the initial Pb²⁺ concentration increases from 100 mg·L⁻¹ to 700 mg·L⁻¹. The adsorption amount continuously increases as the solution pH value increases. Different coexisting ions (*i.e.*, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺) affect the adsorption performance of NH₂-3HGeo for Pb²⁺, with divalent cations having a greater impact than monovalent cations. The adsorption kinetics follows the pseudo-second-order model, indicating the chemical adsorption. The results of adsorption isotherm indicate that the adsorption process involves monolayer adsorption. The adsorption thermodynamic results show that moderately increasing the temperature is beneficial to adsorption. The results of recycling experiment show that after five cycles of adsorption-desorption, the adsorption rate of NH₂-3HGeo remains 90.2%, having a good recyclability. The contribution of different adsorption mechanisms indicates that Geo mainly adsorbs Pb²⁺ through ion exchange, while NH₂-3HGeo primarily relies on a functional group chelation.

Conclusions Amino-modified porous geopolymers with a high specific surface area and a multi-pore structure were prepared by acid treatment and amino modification with porous geopolymers as a base material. The results of nitrogen adsorption showed that acid treatment significantly increased the specific surface area of the geopolymer and effectively improved the pore structure. The thermogravimetric analysis indicated that acid treatment created more active sites on the surface of the geopolymer (such as silanol groups Si—OH), which could act as active centers for subsequent grafting reactions. The prepared NH₂-3HGeo sample had a high adsorption capacity for Pb²⁺ and a good recyclability, with a maximum adsorption capacity for Pb²⁺ of 521.6 mg·g⁻¹. After five adsorption-desorption cycles, the adsorption rate was still 90.2%, providing an effective approach for the application of geopolymer materials in the treatment of heavy metal-containing wastewater. The results of XPS analysis showed that the complexation between —NH₂ and Pb²⁺ essentially involved the protonation of —NH₂ to form —NH₃⁺. The adsorption mechanisms indicated that Geo mainly adsorbed Pb²⁺ through ion exchange, while NH₂-3HGeo primarily did that through functional group chelation. This work could lay a certain theoretical foundation for understanding the microstructure of geopolymers and modified geopolymers, as well as the mechanism of their adsorption of heavy metal ions.

Keywords environmental engineering; geopolymer; acidation; lead(ii); adsorption