

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.12.011

## 碳化活化混凝土微粉吸附电镀废水中 Pb(II)性能

高昕\*, 李林威

(福建林业职业技术学院 交通工程系, 福建 南平 353000)

**摘要:** 为解决电镀废水中重金属铅污染问题, 通过碳化对混凝土微粉(WCP)进行活化制备了碳化混凝土微粉(CWCP)吸附材料, 通过XRD、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、SEM以及热重(TG)和微分热重(DTG)表征了CWCP的物相晶型、化学组成、微观形貌和热失重过程。以Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液作为模拟重金属Pb(II)废水, 评价了碳化时间、投加量和初始pH对CWCP吸附性能的影响, 探讨了吸附机制。结果表明: 碳化可有效提高CWCP吸附Pb(II)能力, 碳化48 h的CWCP对Pb(II)吸附量相比WCP提高了25.23%。在Pb(II)初始浓度为500 mg/L, CWCP投加量为1.0 g/L, 初始pH为5.0和吸附温度为25 °C条件下经过1 440 min的吸附, CWCP对Pb(II)吸附量和去除率分别为499.82 mg/g和99.96%, 表现出优异的吸附能力。准二级动力学模型和Freundlich等温吸附模型可以较好地反映吸附过程, 吸附过程以化学吸附为主, 溶液中Pb(II)和CWCP的主要组成Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>发生沉淀反应生成白铅矿。

**关键词:** 混凝土微粉; 碳化活化; 电镀废水; 吸附; 重金属铅

**中图分类号:** X781.1; TQ153.1      **文献标识码:** A

## Adsorption of Pb(II) in electroplating wastewater by carbonized and activated concrete powder

Gao Xin\*, Li Linwei

(Department of Transportation Engineering, Fujian Forestry Vocational and Technical College, Nanping 353000, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of heavy metal lead pollution in electroplating wastewater. The carbonized concrete powder(CWCP) adsorbent material was prepared by activating concrete powder (WCP) through carbonization. The phase crystal form, chemical group, microstructure and thermal weight loss process of CWCP were characterized by XRD, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), SEM, thermogravimetric(TG) and differential thermogravimetric (DTG). The Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution was used as a simulated heavy metal Pb(II) wastewater. The effects of carbonization time, dosage and initial pH on the adsorption performance of CWCP were evaluated, and the adsorption mechanism was analyzed. The results show that carbonization can effectively improve the adsorption capacity of CWCP for Pb(II). The adsorption capacity of CWCP for Pb(II) after carbonization for 48 h is 25.23% higher than that of WCP. Under the conditions of initial Pb(II) concentration of 500 mg/L, CWCP dosage of 1.0 g/L, initial pH of 5.0 and adsorption temperature of 25 °C, the adsorption capacity and removal rate of CWCP for Pb

收稿日期: 2025-05-04      修回日期: 2025-05-21

通信作者: 高昕(1990—), 男, 本科, 工程师, 研究方向为混凝土环境修复材料开发, email: gaixin199012@163.com

基金项目: 福建省中青年教育科研项目(JAT220599)

引用信息: 高昕, 李林威. 碳化活化混凝土微粉吸附电镀废水中 Pb(II)性能[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(12): 78-87.

Gao Xin, Li Linwei. Adsorption of Pb(II) in electroplating wastewater by carbonized and activated concrete powder[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(12): 78-87.

(II) were 499.82 mg/g and 99.96%, respectively, after 1 440 min of adsorption, showing excellent adsorption capacity. The pseudo-second-order kinetic model and Freundlich isothermal adsorption model can betterly reflect the adsorption process. The adsorption process is mainly chemical adsorption. The main components of Pb(II) and CWCP in the solution,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$ , precipitated to form cerussite.

**Keywords:** concrete micropowder; carbonization activation; electroplating wastewater; adsorption; heavy metal lead

随着工业化进程的加快,电镀、印染、冶金、采矿和电池等行业产生了大量的重金属废水,废水中含有Pb、Cr、Cu、Zn和Ni等重金属,这些重金属在废水中溶解度高,毒性高,难以生物降解<sup>[1-2]</sup>。特别是电镀行业,镀铬、镀铜、镀锌、镀镍和铅合金电镀等工艺会产生大量的重金属废水<sup>[3]</sup>。除此之外,电镀过程中阳极腐蚀和含重金属稳定剂、光亮剂等助剂的使用都是电镀废水中重金属的来源<sup>[4]</sup>。电镀废水中铅(Pb)主要来源于铅合金电镀工艺、铅基阳极腐蚀和含铅电镀助剂,废水中铅主要以Pb(II)形式存在<sup>[5]</sup>。大量未经处理的含铅电镀废水被直接排放,造成了严重的环境污染,铅通过生物富集被人体摄入会引起一系列的健康问题,包括神经系统疾病、呼吸道疾病、智力降低、损伤肝和肾脏器、诱发癌症等,严重会导致死亡<sup>[6]</sup>。

目前,主要通过化学沉淀、吸附、离子交换、化学氧化等方法处理含铅电镀废水<sup>[7]</sup>。化学沉淀主要通过向含铅废水中加入碱性沉淀剂或硫化物沉淀剂使废水中的 $\text{Pb}^{2+}$ 转化为溶解度小的沉淀,通过过滤分离沉淀物,工艺操作简单,效率高,但需要投加大量的化学试剂,且产生的大量沉淀物需要作为危废进行处理,成本较高,且易引起二次污染<sup>[8]</sup>。离子交换主要通过离子交换树脂表面的磺酸基和螯合基团等功能基团与废水中 $\text{Pb}^{2+}$ 发生离子交换,操作灵活,选择性高,但运行成本高<sup>[9]</sup>。化学氧化是通过臭氧、过硫酸盐和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 等氧化剂在适宜酸碱条件下直接或间接产生的羟基自由基( $-\text{OH}$ )等自由基破坏废水中的铅络合物,释放游离的 $\text{Pb}^{2+}$ ,还需要通过化学沉淀、吸附或离子交换等方法进行后续处理<sup>[10]</sup>。吸附法主要通过吸附剂和废水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的静电吸引和化学键力实现吸附,方法简单、效率高、成本低,得到了广泛的应用<sup>[11]</sup>。

吸附依赖于高效经济的吸附剂,活性炭是应用最为广泛的一种吸附剂,可以实现废水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的高效吸附<sup>[12]</sup>。例如,肖作安等<sup>[13]</sup>以熔盐裂解玉米芯为原料制备活性炭用于废水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附, $\text{Pb}^{2+}$ 去除

率达到了98.72%。胥瑞晨等<sup>[14]</sup>以稻壳为原料制备生物炭用于废水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附, $\text{Pb}^{2+}$ 去除率达到了99.68%。虽然活性炭表现出优异的吸附性能,但活性炭的成本较高。近年来,利用低成本固体废弃物制备吸附剂受到广泛关注<sup>[15]</sup>。建筑行业的高速发展产生了大量的废弃混凝土,废弃混凝土经过处理得到再生骨料,再生骨料可以替代天然骨料用于建筑行业,但同时产生了大量的混凝土微粉,混凝土微粉并未得到规模化应用,造成了严重的环境污染<sup>[16-17]</sup>。混凝土微粉具有高的比表面积和丰富的孔隙结构,主要由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化硅酸钙组成,具有释放碱性的能力,碱性条件下有利于 $\text{Pb}^{2+}$ 的沉淀,是一种具有潜在应用的 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附材料<sup>[18]</sup>。

本研究通过碳化对混凝土微粉(WCP)进行活化制备了具备优异 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附能力的吸附材料,评价了碳化混凝土微粉(CWCP)的 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附性能,研究了吸附动力学和等温吸附,通过XRD、FT-IR、SEM和EDS等表征分析了吸附机制。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

主要试剂:溴化钾(KBr,光谱纯),硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ,分析纯,乙二胺四乙酸二钠(EDTA,分析纯),氢氧化钠(NaOH,分析纯),购自阿拉丁试剂公司;盐酸(HCl,分析纯),购自国药试剂公司;P.O42.5硅酸盐水泥,主要化学组成 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{SO}_3$ 的质量分数分别为61.4%、21.4%、5.7%、3.6%、0.2%、3.2%和2.0%,来自混凝土搅拌站;高纯 $\text{CO}_2$ ,纯度99.5%,购自福建闽东和兴气体有限公司。

主要仪器:ARLEQUINOX 100型X射线衍射仪, Thermo Fisher公司; VERTEX 70v型傅里叶变换红外光谱仪, Bruker公司; Gemini型扫描电镜, Zeiss公司; TG209F3型热重分析仪, Netzsch公司; XTX 0305型碳化反应釜, 山东鑫泰鑫智能装备公司; Autosorb-iQ-MP型比表面积测定仪, Quantachrome公司。

## 1.2 吸附材料的制备

硅酸盐水泥和水按照水灰比0.4混合搅拌2 min, 倒入50 mm×50 mm×50 mm模具中, 振动台振荡, 表面压平, 室温下固化24 h, 脱模, 置于相对湿度98%和温度20 °C环境中养护28 d, 破碎机破碎为小块, 粉碎机粉碎为粒径约为(0.15±0.05) mm的混凝土微粉, 命名为WCP。混凝土微粉均匀分散到碳化反应釜中, 排出反应釜中的空气, 开启CO<sub>2</sub>进气阀, 通入纯度99.5%的高纯CO<sub>2</sub>, 反应釜内压力为15 kPa, 反应釜温度为25 °C, 碳化48 h, 排空后取出, 将混凝土微粉置于真空干燥箱中65 °C干燥24 h, 得到碳化活化混凝土微粉, 命名为CWCP。

## 1.3 材料表征和测试

通过X射线衍射(XRD)表征WCP和吸附Pb(II)前后CWCP的物相晶型, Cu K $\alpha$ 射线源,  $U=40$  kV,  $I=20$  mA, 分辨率为0.02°,  $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ ; 通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征WCP和吸附Pb(II)前后CWCP的化学基团, 扫描范围4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率4.0 cm<sup>-1</sup>, 光谱纯KBr和样品100 : 1压片进行测试; 通过比表面积测定仪测定WCP和CWCP的比表面积, 液氮温度77 K; 通过扫描电镜(SEM)观察WCP和吸附Pb(II)前后CWCP微观形貌的变化, 放大倍数5 000倍, 同时利用能量色散谱仪测定吸附Pb(II)后CWCP的元素组成; 通过热重(TG)和微分热重(DTG)分析WCP和CWCP的热稳定性和成分变化, N<sub>2</sub>气氛, 温度30~1000 °C, 升温速率10 °C/min。

## 1.4 重金属 Pb(II)吸附实验

配置质量浓度为500 mg/L的Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液模拟含Pb(II)废水。将0.1g的CWCP吸附剂均匀分散到盛有100 mL质量浓度为500 mg/L的Pb(II)溶液的锥形瓶中, 调节溶液pH为5.0, 置于恒温震荡水浴中, 在25 °C条件下开启振荡, 振荡1 440 min, 取样, 离心分离, 上层清液通过电感耦合等离子体发射光谱仪测定吸附后溶液中Pb(II)的浓度, 通过公式(1)计算吸附量, 公式(2)计算去除率。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$\zeta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量, mg/g;  $C_0$ 为Pb(II)溶液的初始浓度, mg/L;  $C_t$ 为 $t$ 时刻Pb(II)溶液浓度, mg/L;  $m$ 为吸附剂的质量, g;  $V$ 为Pb(II)溶液的体积, mL;  $\zeta$ 为去除率, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附材料物相晶型分析

通过XRD表征分析WCP和CWCP的物相晶型, 如图1所示。由图1可以看出, WCP主要由Ca(OH)<sub>2</sub>、钙矾石(Aft)和水化硅酸钙(C—S—H)等矿物相组成。CWCP主要由Ca(OH)<sub>2</sub>、球霏石相CaCO<sub>3</sub>和方解石相CaCO<sub>3</sub>等矿物相组成。碳化后, Aft和C—S—H等矿物相消失, Ca(OH)<sub>2</sub>衍射峰强度明显减弱, 出现了球霏石相和方解石相CaCO<sub>3</sub>的新衍射峰。这是因为Aft、Ca(OH)<sub>2</sub>和C—S—H等水化产物发生碳化生成了CaCO<sub>3</sub>和硅胶(SiO<sub>2</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O), 由于硅胶属于无定形材料, 并未出现硅胶的衍射峰。CaCO<sub>3</sub>生成后填充了WCP的部分孔隙, 因此其孔隙中的部分Ca(OH)<sub>2</sub>并未发生碳化<sup>[19]</sup>。

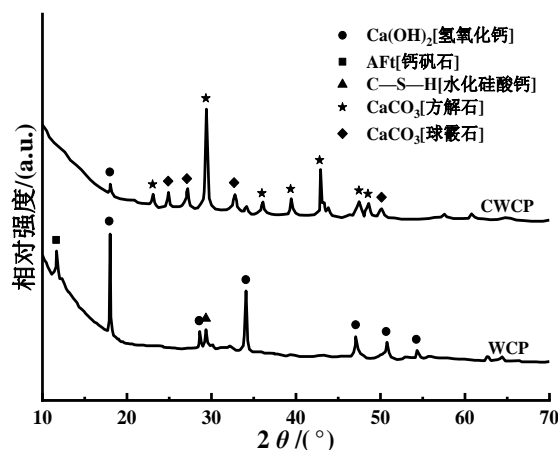


图1 WCP和CWCP的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of WCP and CWCP

### 2.2 吸附材料化学基团分析

通过FTIR表征分析WCP和CWCP的化学基团, 如图2所示。由图2可以看出, WCP在波数3 430和1 640 cm<sup>-1</sup>位置对应于H—O—H的伸缩振动吸收峰, 3 635 cm<sup>-1</sup>位置对应于Ca(OH)<sub>2</sub>的O—H的伸缩振动吸收峰, 975 cm<sup>-1</sup>位置对应于水化硅酸钙的Si—O伸缩振动吸收峰, 1 418、872和702 cm<sup>-1</sup>位置吸收峰分别对应于CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的不对称伸缩振动以及面外和面内弯曲振动<sup>[20]</sup>。

碳化后Ca(OH)<sub>2</sub>的O—H和水化硅酸钙Si—O吸收峰强度明显减弱, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>吸收峰强度明显增强, 在1 084 cm<sup>-1</sup>位置出现了新吸收峰, 对应于硅胶的Si—O不对称伸缩振动吸收峰。这说明水化硅酸钙和Ca(OH)<sub>2</sub>碳化后生成了CaCO<sub>3</sub>和硅胶, 这与XRD表征结果相对应。

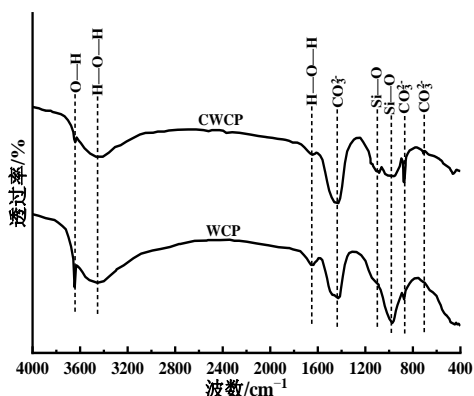
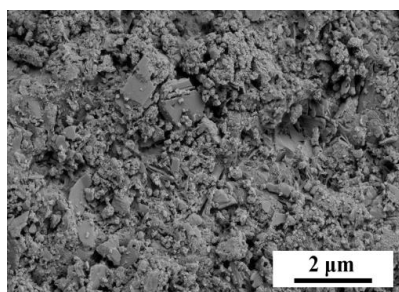


图2 WCP和CWCP的FTIR谱图

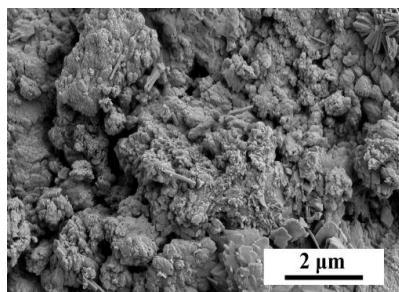
Fig.2 FTIR patterns of WCP and CWCP

### 2.3 吸附材料微观形貌分析

通过SEM观察WCP和CWCP微观形貌,如图3所示。由图3(a)可以看出,WCP表面松散,存在大量的孔隙结构。由图3(b)可以看出,碳化后CWCP表面变得致密紧凑,孔隙明显减少。CWCP的比表面积为 $15.32\text{m}^2/\text{g}$ ,相比WCP( $4.26\text{m}^2/\text{g}$ )提升了259.6%,这是因为碳化过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为 $\text{CaCO}_3$ 发生了体积变化,局部产生应力导致颗粒细化,提升了比表面积<sup>[21]</sup>。比表面积的提升有利于提高CWCP吸附Pb(II)性能。



(a) WCP



(b) CWCP

图3 WCP和CWCP的SEM图

Fig.3 SEM images of WCP and CWCP

### 2.4 吸附材料热重分析

通过热重分析得到WCP和CWCP的热重(TG)和微分热重(DTG)曲线,如图4所示。由图4可以看

出,WCP热失重过程大致可以分为4个阶段,30~100 °C阶段失去自由水,100~400 °C阶段水化硅酸钙脱结合水分解,400~500 °C阶段 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 高温分解,500~800 °C阶段 $\text{CaCO}_3$ 高温分解。CWCP热失重大致可以分为3个阶段,30~400 °C阶段失去自由水和结合水,400~500 °C阶段 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 高温分解,500~800 °C阶段 $\text{CaCO}_3$ 高温分解。对比WCP和CWCP的DTG曲线可以明显地看出,WCP在400~500 °C阶段的质量损失速率比CWCP大,在500~800 °C阶段质量损失速率比CWCP小。通过公式(3)~(6)可以计算得到 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量,WCP中 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量分别为9.81%和10.42%,CWCP中 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量分别为30.89%和4.13%,这说明WCP发生碳化后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量降低, $\text{CaCO}_3$ 含量升高,这与XRD和FT-IR表征结果相对应。

$$m\text{Ca}(\text{OH})_2 = M\text{Ca}(\text{OH})_2 \times \Delta m\text{H}_2\text{O} / M\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

$$X\text{Ca}(\text{OH})_2 = m\text{Ca}(\text{OH})_2 / m \times 100\% \quad (4)$$

$$m\text{CaCO}_3 = M\text{CaCO}_3 \times \Delta m\text{CO}_2 / M\text{CO}_2 \quad (5)$$

$$X\text{CaCO}_3 = m\text{CaCO}_3 / m \times 100\% \quad (6)$$

式中: $m\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $m\text{CaCO}_3$ 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 的质量,g; $M\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $M\text{CaCO}_3$ 、 $M\text{H}_2\text{O}$ 和 $M\text{CO}_2$ 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ 的摩尔质量,g/mol; $X\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $X\text{CaCO}_3$ 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 的含量,%; $m$ 为WCP或CWCP的质量,g; $\Delta m\text{H}_2\text{O}$ 和 $\Delta m\text{CO}_2$ 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解产生水蒸气和 $\text{CaCO}_3$ 分解产生 $\text{CO}_2$ 损失的质量,g。

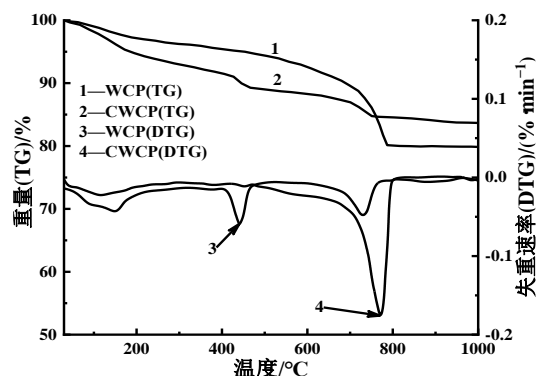


图4 WCP和CWCP的TG和DTG曲线

Fig.4 TG and DTG curves of WCP and CWCP

### 2.5 吸附材料吸附Pb(II)性能分析

#### 2.5.1 碳化时间对吸附性能的影响

在100 mL初始浓度为500 mg/L的Pb(II)溶液中投加0.1 g的CWCP,调节溶液pH=5.0,在25 °C条件下进行吸附实验,评价碳化时间对CWCP吸附Pb(II)

性能的影响,同时测定了吸附过程中Ca<sup>2+</sup>的浓度,如图5所示。由图5(a)可知,WCP对Pb(II)的吸附量和去除率分别为399.12 mg/g和79.82%。随着碳化时间的延长,CWCP对Pb(II)的吸附量和去除率逐渐增大,碳化48 h时CWCP对Pb(II)的吸附量和去除率分别为499.82 mg/g和99.96%,这说明碳化可以有效提

高CWCP吸附Pb(II)性能。由图5(b)可知,碳化时间越长,吸附体系中Ca<sup>2+</sup>浓度越低,这是因为溶液中Ca<sup>2+</sup>来源于CWCP中Ca(OH)<sub>2</sub>的溶解,碳化时间越长CWCP中Ca(OH)<sub>2</sub>逐渐碳化生成难溶的CaCO<sub>3</sub>,而CaCO<sub>3</sub>可以与溶液中的Pb(II)发生沉淀反应,因此延长碳化时间可以提高CWCP吸附Pb(II)性能。

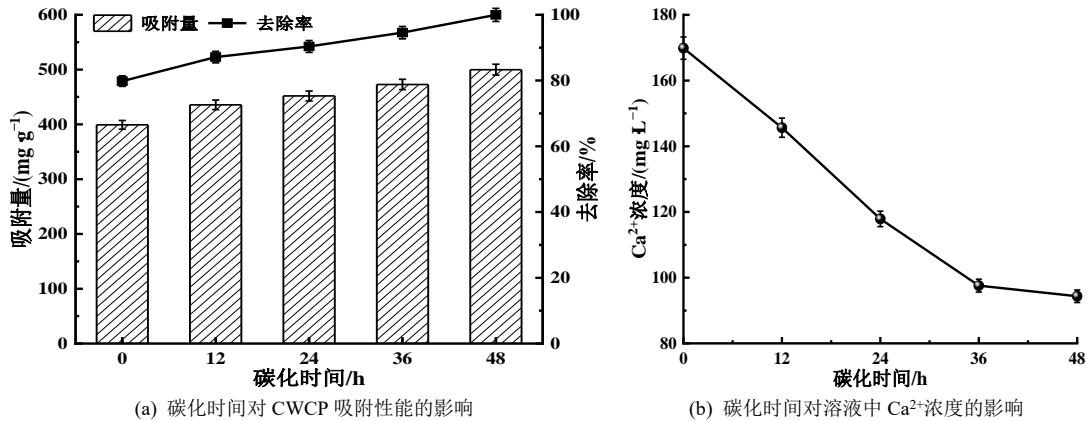


图5 碳化时间对CWCP吸附Pb(II)性能和溶液中Ca<sup>2+</sup>浓度的影响

Fig.5 Effects of carbonization time on the adsorption performance of CWCP for Pb(II) and Ca<sup>2+</sup> concentration in solution

### 2.5.2 投加量对吸附性能的影响

在100 mL初始浓度为500 mg/L的Pb(II)溶液中投加不同质量的CWCP,调节溶液pH=5.0,在25 °C条件下进行吸附实验,评价投加量对CWCP吸附Pb(II)性能的影响,同时测定了吸附过程中Ca<sup>2+</sup>的浓度以及最终pH的变化,如图6所示。由图6(a)可知,随着CWCP投加量的增加,其对Pb(II)吸附量和去除率逐渐增大,CWCP投加量为1.0g/L时,CWCP表现出优异的Pb(II)吸附性能,吸附量和去除率分别为499.82 mg/g和99.96%,继续增大CWCP投加量吸附性能明显下降。随着CWCP投加量的增加为吸附反应提供了更多数量的吸附位点,提升了吸附能力。

由图6(b)可知,随着CWCP投加量的增加吸附体系中的Ca<sup>2+</sup>浓度逐渐增大,投加量大于1.0 g/L时Ca<sup>2+</sup>的释放速率明显加快,一方面是因为Ca(OH)<sub>2</sub>的溶解量增加,另一方面是因为CWCP投加量的增加有利于CaCO<sub>3</sub>和Pb(II)发生沉淀,生成PbCO<sub>3</sub>沉淀过程中会释放Ca<sup>2+</sup>。但体系中大量的Ca<sup>2+</sup>会与Pb(II)发生竞争吸附,抑制CWCP表面硅烷醇负离子和Pb(II)之间的静电吸引,导致Pb(II)去除率降低<sup>[22]</sup>。除此之外,CWCP吸附Pb(II)是一个pH升高的过程,CWCP投加量较大大会促进体系pH的增大,由于Pb(OH)<sub>2</sub>是一种两性化合物,pH>11时会发生溶解释放Pb(II),导致Pb(II)去除率降低。

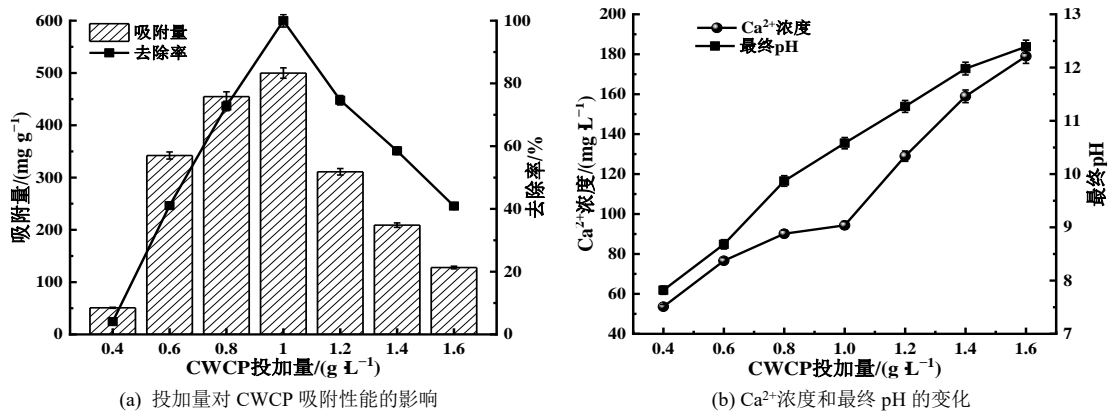
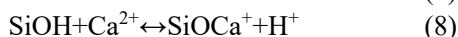


图6 投加量对CWCP吸附Pb(II)性能和溶液中Ca<sup>2+</sup>浓度和最终pH的影响

Fig.6 Effects of CWCP dosage on Pb(II) adsorption performance, Ca<sup>2+</sup> concentration and final pH in solution

### 2.5.3 初始 pH 对吸附性能的影响

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 $k_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-16}$ , 当 $\text{Pb}(\text{II})$ 初始浓度为 $500 \text{ mg/L}$ 时,  $\text{pH} > 6.3$ 体系中便会发生沉淀反应生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ <sup>[23]</sup>, 因此选取初始 $\text{pH}=1.0 \sim 6.0$ 作为研究范围。在 $100 \text{ mL}$ 初始浓度为 $500 \text{ mg/L}$ 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液中投加 $0.1 \text{ g}$ 的CWCP, 调节溶液 $\text{pH}=1.0 \sim 6.0$ , 在 $25^\circ\text{C}$ 条件下进行吸附实验, 评价初始 $\text{pH}$ 对CWCP吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 性能的影响, 同时测定了吸附过程中 $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度以及吸附后最终 $\text{pH}$ , 如图7所示。由图7(a)可知, 随着初始 $\text{pH}$ 的增大CWCP对 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附量和去除率逐渐增大, 初始 $\text{pH}$ 提高有利于CWCP吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 。CWCP表面存在丰富的硅烷醇基团( $\text{SiOH}$ ),  $\text{SiOH}$ 发生电离生成 $\text{SiO}^-$ 和 $\text{H}^+$ , CWCP表面带负电荷, 可以通过静电吸引吸附溶液中的 $\text{Pb}(\text{II})$ , 同时CWCP中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解产生的游离 $\text{Ca}^{2+}$ 也可以与 $\text{SiOH}$ 结合生成 $\text{SiOCa}^{+}$ <sup>[24]</sup>(反应式(7)和(8))。



由图7(b)可知, 初始 $\text{pH}$ 较小时, 体系最终 $\text{pH}$ 呈现酸性, 酸性条件抑制了 $\text{SiOH}$ 的电离, 阻碍了静电

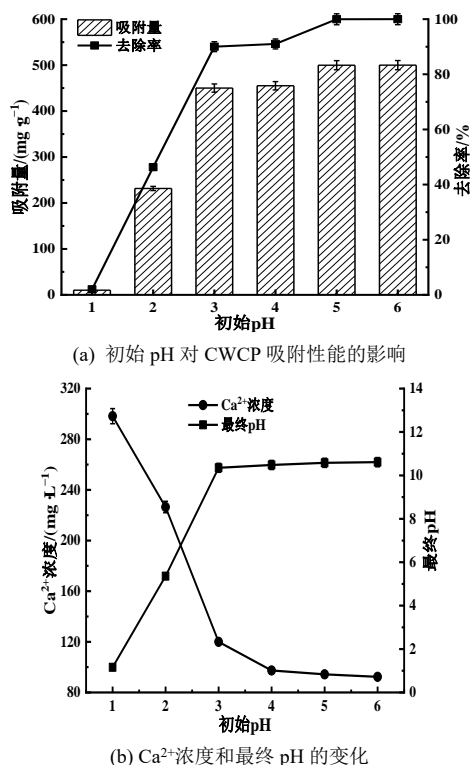


图7 初始 pH 对 CWCP 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$ 性能 and 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度以及最终 pH 的影响

Fig.7 Effect of initial pH on the adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  by CWCP and the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in the solution and the final pH

吸引吸附过程, 同时酸性条件CWCP中 $\text{CaCO}_3$ 会发生分解生成 $\text{CO}_2$ 气体, 生成 $\text{PbCO}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的沉淀反应并不会发生, 因此初始 $\text{pH}$ 较小时CWCP对 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附效果较差。随着初始 $\text{pH}$ 的增大, 体系的最终 $\text{pH}$ 由酸性变为碱性, 促进了 $\text{SiOH}$ 的电离, CWCP表面带正电荷, 同时碱性条件可以促进 $\text{PbCO}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成, 提高了CWCP吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 性能<sup>[25]</sup>。

### 2.6 吸附动力学分析

在 $100 \text{ mL}$ 初始浓度为 $500 \text{ mg/L}$ 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液中投加 $0.1 \text{ g}$ 的CWCP, 调节溶液 $\text{pH}=5.0$ , 在 $25^\circ\text{C}$ 条件下进行吸附实验, 通过准一级动力学模型<sup>[26]</sup>(公式9)和准二级动力学模型<sup>[27]</sup>(公式10)进行拟合, 如图8和表1所示。

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (9)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (10)$$

式中:  $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $q_e$ 为平衡吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $t$ 为吸附时间,  $\text{min}$ ;  $k_1$ 为准一级动力学速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为准二级动力学速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由图8和表1可知, 随着吸附时间的延长, CWCP对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量逐渐增大, 然后趋于平稳,  $1440 \text{ min}$ 时吸附量为 $499.82 \text{ mg/g}$ 。CWCP吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 过程通过准二级动力学模型拟合的相关系数 $R^2$ 更大, 拟合的平衡吸附量和实际吸附量更加接近, 这说明CWCP吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 过程更符合准二级动力学模型, 吸附过程以化学吸附为主。

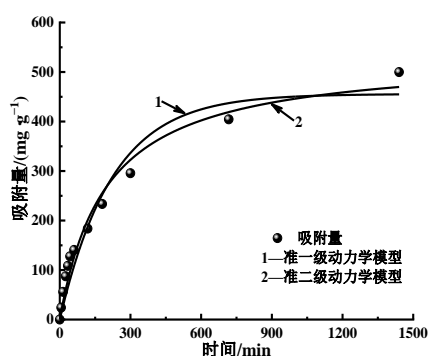


图8 CWCP 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$ 动力学拟合曲线

Fig.8 Kinetic fitting curves of  $\text{Pb}(\text{II})$  adsorption by CWCP

表1 CWCP 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$ 动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters of CWCP adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$q_e$ $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1$ $/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_e$ $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2$ $/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
455.56	0.004 481	0.945 8	512.79	0.000 009	0.975 3

### 2.7 等温吸附分析

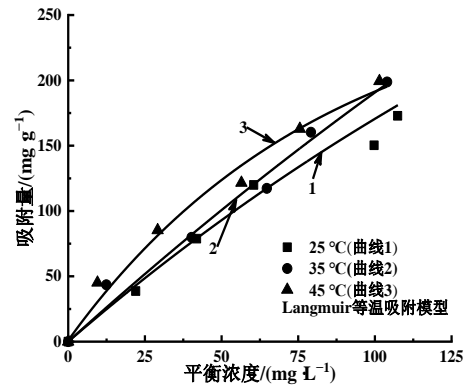
在100 mL初始浓度分别为100、200、300、400和500 mg/L的Pb(II)溶液中投加0.2 g CWCP, 调节溶液pH=5.0, 在25、35和45 °C进行吸附实验, 通过公式(11) Langmuir等温吸附模型<sup>[28]</sup>和公式(12) Freundlich等温吸附模型<sup>[29]</sup>进行拟合, 如图9和表2所示。

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

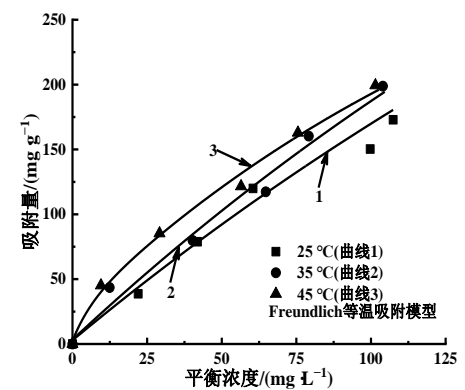
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

式中:  $q_e$ 为平衡吸附量, mg/g;  $q_{max}$ 为最大吸附量, mg/g;  $C_e$ 为平衡浓度, mg/L;  $K_L$ 为Langmuir等温吸附平衡常数, L/mg;  $K_F$ 为Freundlich等温吸附平衡常数, L/g;  $1/n$ 为浓度系数。

由图9和表2可知, 吸附温度升高, CWCP对Pb(II)吸附量降低, 这说明CWCP吸附Pb(II)过程为放热反应。相同吸附温度, Freundlich等温吸附模型拟合的相关系数 $R^2$ 更大、变异系数CV更小, 这说明Freundlich等温吸附模型可以更好地反映CWCP吸附Pb(II)过程, 吸附过程为多分子层吸附。 $1/n$ 的大小反映了吸附的难易程度, 通常 $0.5 < 1/n < 1.0$ 情况下吸附容易进行, 吸附温度25 °C、35 °C和45 °C时 $1/n$ 分别为0.86、0.87和0.67, 这说明CWCP吸附Pb(II)过程容易进行。



(a) Langmuir 等温吸附模型



(b) Freundlich 等温吸附模型

图9 CWCP 吸附 Pb(II)等温吸附拟合曲线

Fig.9 CWCP adsorption Pb(II) isothermal adsorption fitting curves

表2 CWCP 吸附 Pb(II)等温吸附参数

Tab.2 Isothermal adsorption parameters of CWCP for Pb(II) adsorption

温度/°C	Langmuir 模型				Freundlich 模型			
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	CV	$K_F/(L \cdot g^{-1})$	$1/n$	$R^2$	CV
25	995.65	0.002 1	0.943	0.011 67	2.85	0.86	0.985	0.005 05
35	726.72	0.001 3	0.960		3.33	0.87	0.990	
45	430.36	0.008 4	0.964		8.47	0.67	0.995	

### 2.8 吸附 Pb(II)机制分析

通过XRD和FTIR表征分析了CWCP吸附Pb(II)前后物相晶型的变化, 如图10所示。由图10(a)可以看出, CWCP主要由Ca(OH)<sub>2</sub>、球霏石相CaCO<sub>3</sub>和方解石相CaCO<sub>3</sub>等矿物相组成。CWCP吸附Pb(II)后Ca(OH)<sub>2</sub>衍射峰消失, 球霏石相和方解石相CaCO<sub>3</sub>衍射峰强度明显减弱, 出现了白铅矿(PbCO<sub>3</sub>)和水白铅矿2(PbCO<sub>3</sub>)·Pb(OH)<sub>2</sub>的新衍射峰。这说明CWCP吸附Pb(II)后形成的沉淀物白铅矿和水白铅矿沉积在CWCP表面, 吸附机制包括Ca(OH)<sub>2</sub>溶于水和Pb(II)发生化学沉淀生成Pb(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>和

Pb(II)发生沉淀生成PbCO<sub>3</sub><sup>[30]</sup>。由图10(b)可以看出, CWCP吸附Pb(II)后波数3 635 cm<sup>-1</sup>位置Ca(OH)<sub>2</sub>的O—H吸收峰完全消失, 1 418、872和702 cm<sup>-1</sup>位置CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的吸收峰强度增强, 这说明Ca(OH)<sub>2</sub>参与了CWCP吸附Pb(II)反应, CWCP吸附Pb生成了碳酸盐物质<sup>[31]</sup>。

通过SEM和EDS表征分析了CWCP吸附Pb(II)后的微观形貌和元素组成, 如图11所示。由图11(a)可以看出, 相比吸附前(如图3(b)所示), CWCP吸附Pb(II)后形貌发生了明显地变化, 出现了大量片状形貌物质。由图11(b)可知, 通过EDS对片状形貌物质

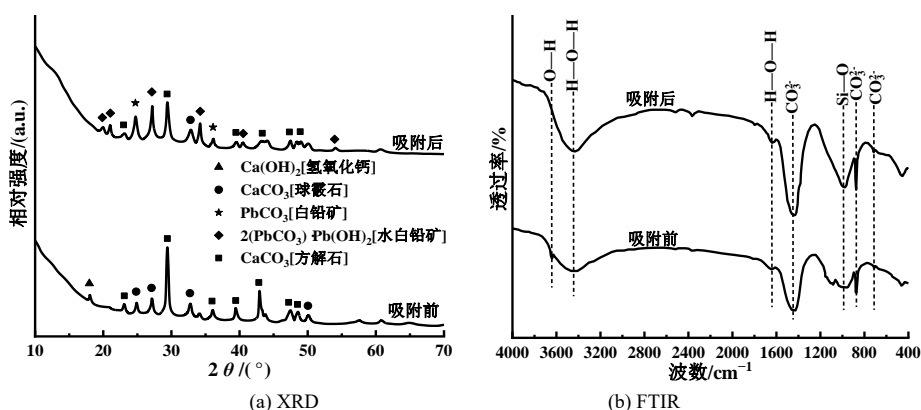
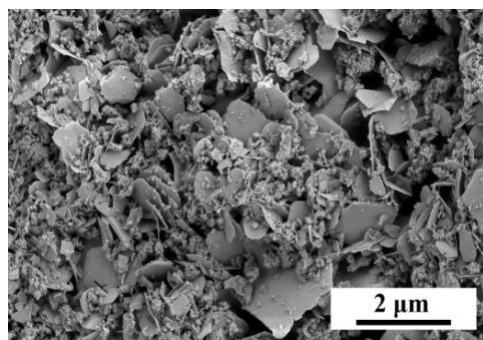


图10 CWCP 吸附 Pb(II)前后的 XRD 和 FT-IR 谱图

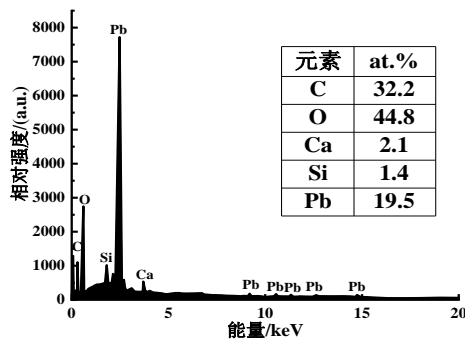
Fig.10 XRD and FTIR patterns of CWCP before and after adsorption of Pb(II)

进行元素分析,片状形貌物质由C、Ca、O、Si和Pb元素组成,含量(原子数分数)分别为32.2%、2.1%、44.8%、1.4%和19.5%,转化为质量分数分别为7.34%、1.60%、13.61%、0.75%和76.70%,其中Pb、

C和O这3种元素的质量比接近于 $PbCO_3$ 中3种元素的质量比( $Pb : C : O = 77.54 : 4.49 : 17.96$ ),这说明CWCP吸附Pb(II)后生成的片状形貌物质可能为 $PbCO_3$ 沉淀。



(a) SEM



(b) EDS

图11 CWCP 吸附 Pb(II)后的 SEM 和 EDS 图

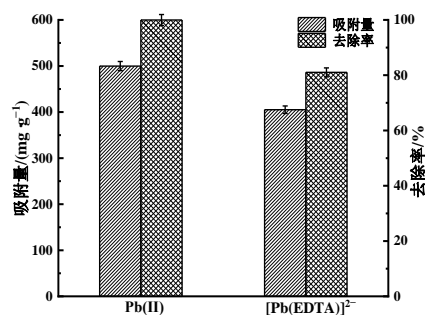
Fig.11 SEM and EDS images of CWCP after adsorption of Pb(II)

## 2.9 不同化学形态铅吸附性能对比

在100 mL初始浓度为500 mg/L的Pb(II)溶液和 $[Pb(EDTA)]^{2-}$ (EDTA络合铅)溶液中分别投加0.1 g的CWCP,调节溶液pH=5.0,在25 °C条件下进行吸附实验,比较CWCP对废水中不同化学形态铅的吸附性能,如图12所示。由图12可以看出,CWCP对Pb(II)的吸附量和去除率分别为499.82 mg/g和99.96%,CWCP对 $[Pb(EDTA)]^{2-}$ 的吸附量和去除率分别为405.11 mg/g和81.02%,这说明CWCP对络合态铅同样表现出良好的吸附性能,这是由于CWCP可以通过向溶液中释放 $Ca^{2+}$ 与EDTA发生竞争配位,破坏 $[Pb(EDTA)]^{2-}$ 的络合结构,解离出游离态Pb(II)。

## 2.10 不同吸附材料 Pb(II)吸附性能对比

为了评价CWCP吸附Pb(II)性能,以Pb(II)初始浓度、吸附量和去除率作为指标比较了CWCP和文

图12 CWCP 吸附 Pb(II)和 $[Pb(EDTA)]^{2-}$ 性能Fig.12 Adsorption properties of CWCP for Pb(II) and  $[Pb(EDTA)]^{2-}$ 

献报道中吸附材料的Pb(II)吸附性能,如表3所示。由表3可以看出,相比文献报道中的生物炭、树脂和固废吸附材料,CWCP具有高的吸附量,表现出良好的Pb(II)吸附性能。

表3 不同 Pb(II)吸附材料吸附性能对比

Tab.3 Comparison of adsorption properties of different Pb(II) adsorption materials

吸附材料	Pb(II)初始浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	去除率/%	文献
核桃壳生物炭	100	27.17	76.79	[32]
乙二胺改性聚苯乙烯树脂	300	119.60	99.90	[33]
微纳米含氮秸秆生物炭	200	148.25	97.53	[34]
燃煤炉渣	233	143.86	47.66	[35]
木质素/碳酸钙	500	14.43	90.17	[36]
CWCP	500	499.82	99.96	本文

### 3 结语

通过碳化对混凝土微粉进行活化改性制备了CWCP吸附材料,表现出优异的Pb(II)吸附性能。碳化有利于提升CWCP的吸附性能,随着碳化的进行水化产物Ca(OH)<sub>2</sub>逐渐转化为CaCO<sub>3</sub>。在Pb(II)初始浓度为500 mg/L, CWCP投加量为1.0 g/L, 初始pH为5.0和吸附温度为25 °C的条件下经过1 440 min的吸附, CWCP对Pb(II)的吸附量和去除率分别为499.82 mg/g和99.96%,吸附后溶液中Pb(II)的浓度为0.18 mg/L, 低于GB 21900—2008《电镀污染物排放标准》中规定的排放限值0.2 mg/L。CWCP吸附Pb(II)过程是一个复杂多分子层化学吸附,是放热反应,吸附机制包括静电吸引和化学沉淀。

### 参考文献

- [1] 雷细平, 刘康, 侯希飞, 等. 改性沸石高效去除电镀废水中铜离子过程的吸附行为及机理[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44(1): 140-148.
- [2] 郭崇武, 吕成斌, 洪铁军, 等. 基于沉淀配位剂机理的化学镀铜废水处理工艺[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(1): 67-72.
- [3] 刘铭浩, 李达光, 张筱昱, 等. 紫外增强KMnO<sub>4</sub>氧化电镀废水中铜-有机络合物[J]. 环境科学学报, 2024, 44(2): 21-31.
- [4] Wang M X, Li L, Shu Y F, et al. Activation of bulk MoS<sub>2</sub> for simultaneous chromium and copper removal from electroplating wastewater: Mechanisms and performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 717: 136768.
- [5] Zhang C P, Li M W, Wang X O. Characterization of magnetic chitosan-modified biochar and its adsorption of

Zn<sup>2+</sup> in electroplating rinsing wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13: 116501.

- [6] Song L, Su C P, Li H, et al. Round-the-clock Cr(VI) removal from actual industrial electroplating wastewater over Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PDA/PEI under natural conditions: Synergism of adsorption and photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161607.
- [7] Huang Q L, Yang Y W, Feng Y, et al. Hydraulic regulation of electrocatalytic bio-coupled technology for advanced electroplating wastewater treatment: Degradation, microbial communities and bio-promoting mechanisms[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 71: 107400.
- [8] 韩明君, 孙伟, 岳彤, 等. 含铬电镀废水处理技术研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(8): 2819-2832.
- [9] 计建洪, 庄惠生. 多种物化生化组合工艺处理印染电镀混合废水[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(10): 51-54.
- [10] 张晨阳, 余恒, 岳彤, 等. 电镀含铜废水处理技术研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(7): 2426-2438.
- [11] 杨顺景, 徐少辉, 周仲魁. 膨润土的钛柱撑改性及吸附电镀废水中的Cr(VI)试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(1): 70-75.
- [12] Liu X J, Pan B B, Li Z W, et al. Structural evolution of activated carbon supported nano-zero-valent iron and performance impacts on Pb(II) removal from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 715: 136653.
- [13] 肖作安, 李玉奇, 陈鹏飞, 等. 熔盐裂解玉米芯制备活性炭及其对Pb(II)的吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(10): 170-174, 178.
- [14] 胥瑞晨, 逢勇. 稻壳生物炭对水中低浓度Pb(II)的吸附特性[J]. 工业水处理, 2020, 40(3): 35-38.

- [15] 严炜鑫, 王一鸣, 蔡建刚, 等. 重金属螯合吸附剂的制备和吸附性能研究[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(9): 26-33.
- [16] 叶涛华, 周子晗, 肖建庄, 等. 碳化养护对含再生微粉泡沫混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(3): 872-882.
- [17] 李晓, 梁亮. 再生混凝土微粉活化及其性能研究[J]. 混凝土, 2023(11): 105-108, 113.
- [18] 常智玮, 詹炳根, 王存, 等. 废弃混凝土再生微粉活化研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2023, 46(7): 936-940, 971.
- [19] 姜义, 马梓涵, 申培亮, 等. 废弃混凝土碳化资源化技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2433-2445.
- [20] Zhang S X, Tan H B, Yang L, et al. Impact of microwave radiation on recycled concrete powder in cement-based materials: Structure, hydration activity and mechanism[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 86: 108864.
- [21] Shen Z Y, Zhu H G, Zhao Z J, et al. High-performance artificial aggregate prepared with recycled concrete powder and its impact on concrete properties[J]. Construction and Building Materials, 2023, 404: 133151.
- [22] Li X Z, Yu Y C, He R M, et al. Synergistic effects of aged lignin-based biochar and selenium fertilization on heavy metal remediation in agricultural soils[J]. Industrial Crops & Products, 2025, 225: 120464.
- [23] Yang W L, Chen J C, Chen Z H, et al. Development of hydrous cerium oxide-based nanocomposite with improved stability and selectivity for Pb(II) and Cd(II) removal from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 361: 131433.
- [24] Pointeau I, Reiller P, Mace N, et al. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300: 33-44.
- [25] 狄军贞, 袁博夫, 阮滨, 等. 磁改性生物质炭渣对酸性矿山废水中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  的吸附研究[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(6): 2370-2380.
- [26] 袁俊莉, 刘国华, 唐湘南, 等. SBR 活性污泥系统去除模拟废水中  $\text{Pb}^{2+}$  的研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(12): 2722-2731.
- [27] 张世杰, 顾卫华, 白建峰, 等. 磷基生物炭对含  $\text{Pb}^{2+}$  废水的吸附特性研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 111-117.
- [28] 胡泽康, 张惠灵, 梁俊杰, 等. 壳聚糖/羧甲基纤维素/聚丙烯酰胺对含铅废水的吸附研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(12): 79-88.
- [29] 张帮程, 王立.  $\text{ZnCl}_2$  活化废旧涤纶基活性炭的制备及吸附性能[J]. 无机盐工业, 2024, 56(7): 126-134.
- [30] Feng Y, Liu W W, Mu C Q, et al. Highly effective Pb(II) adsorption using physical-chemical double crosslinked polyvinyl alcohol-coated nano-calcium carbonate aerogel beads[J]. Chemical Physics Letters, 2025, 861: 141832.
- [31] Deng S Y, Ren B Z, Cheng S C, et al. Study on the adsorption performance of carbon-magnetic modified sepiolite nanocomposite for Sb(V), Cd(II), Pb(II), and Zn(II): Optimal conditions, mechanisms, and practical applications in mining areas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 487: 137129.
- [32] 安焱, 石晓磊, 花静静, 等. 核桃壳生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的吸附特性及机制[J]. 有色金属工程, 2024, 14(3): 177-187.
- [33] 史舒焕, 董岁明. 乙二胺改性聚苯乙烯树脂对水体中铅(II)、铬(VI)的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(2): 201-205.
- [34] 李荭荭, 陈欣洁, 叶燕清, 等. 微纳米含氮秸秆生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附特性与机理[J]. 生态与农村环境学报, 2023, 39(10): 1346-1355.
- [35] 王颖南, 绳琳琳, 黄娟, 等. 燃煤炉渣吸附水中铅的性能研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 109-115.
- [36] 赵小红, 阮虹. 木质素/碳酸钙复合吸附剂的制备及其处理含  $\text{Pb}^{2+}$  废水的研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(9): 2044-2052.