

引用本文: 石敏感, 王雪莲, 冯晓琴, 安富强. 磷酸改性D301树脂的制备及其对Pb<sup>2+</sup>吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(6): 482-489.

Citation: SHI Min-gan, WANG Xue-lian, FENG Xiao-qin, AN Fu-qiang. Preparation of Phosphoric Acid Modified D301 Resin and Its Adsorption Properties for Pb<sup>2+</sup> [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(6): 482-489.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)06-0482-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2025060482

## 磷酸改性D301树脂的制备及其对Pb<sup>2+</sup>吸附性能研究\*

石敏感<sup>1</sup>, 王雪莲<sup>1</sup>, 冯晓琴<sup>1</sup>, 安富强<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中北大学化学与化工学院, 太原 030051; <sup>2</sup>山西省煤矿矿井水处理技术创新中心, 太原 030000)

**摘要:** 文章以D301树脂为载体, 先通过表面接枝聚合将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到D301表面, 再经胺化、磷酸化反应制备出磷酸改性树脂(PAD301)。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱等手段对PAD301树脂进行表征, 研究磷酸改性条件对其吸附性能的影响, 并考察了PAD301对Pb<sup>2+</sup>的吸附行为。结果表明: PAD301适宜的磷酸改性条件为亚磷酸与NH<sub>2</sub>摩尔比8:1、多聚甲醛与NH<sub>2</sub>摩尔比8:1、盐酸与NH<sub>2</sub>摩尔比4:1, 反应温度为80℃, 反应时间为10h; 在此条件下制得的PAD301对Pb<sup>2+</sup>的吸附量可达175.2 mg/g, 且具有优良的再生与重复使用性能。

**关键词:** D301树脂, 磷酸, 改性, 吸附, Pb<sup>2+</sup>

**中图分类号:** TF843.1; O647.3 **文献标志码:** A

### 1 前言

随着工业化进程的快速推进, 铅在电池制造、金属冶炼、化工生产等诸多行业中应用广泛<sup>[1-3]</sup>, 但也导致大量含铅废水排入环境<sup>[4]</sup>。作为一种毒性较强的重金属, 铅在环境中难以降解, 且可通过食物链富集, 对生态平衡和人体健康构成严重威胁<sup>[5-8]</sup>。目前, 处理含铅废水的常用方法包括化学沉淀法、膜分离法、吸附法等<sup>[9-11]</sup>, 其中吸附法因操作简单、吸附效率高、可重复使用等优势, 在废水处理领域备受关注<sup>[12]</sup>。

吸附材料性能是影响吸附法处理重金属效果的关键因素之一<sup>[13]</sup>。树脂吸附材料凭借可调控的孔道结构和丰富的表面官能团, 在含铅废水处理中展现出独特优势<sup>[14-15]</sup>, 但普通树脂材料仍存在功能基团密度低及再生性能不足等问题<sup>[16]</sup>。近年来, 研究者通过引入氨基(NH<sub>2</sub>)、羧

基等官能团对树脂进行改性, 显著提升其吸附性能<sup>[17-18]</sup>。例如, Liu等<sup>[19]</sup>通过将6-氨基-N-羟己酰胺接枝到D851树脂上, 合成一种新型螯合树脂D851-6-AHHA, 其含有羟肟酸基团、酰胺基团和部分羧基, 对Pb(II)的最大吸附量可达611.92 mg/g; 史舒煊<sup>[20]</sup>等采用乙二胺对氯甲基化聚苯乙烯树脂进行改性, 得到氨基树脂, 其对Pb<sup>2+</sup>的最大吸附量为119.60 mg/g。

相比之下, 磷酸基团兼具配位螯合与离子交换双重作用, 为高效吸附提供了化学基础<sup>[21]</sup>。目前, 磷酸基团的改性研究多集中于生物质材料和高分子领域。例如, Zhou等<sup>[22]</sup>以玉米秸秆为原料、磷酸钾为改性剂制备改性生物炭, 并探究其对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能, 结果表明该生物炭对Pb<sup>2+</sup>的最大吸附量达145.48 mg/g; 赵锐<sup>[23]</sup>通过化学键连接成功制备了含有磷酸基的电纺聚丙烯腈纤维(PN-PAN), 其对Pb<sup>2+</sup>的最大吸附量为176.99 mg/g。然而, 将磷酸基团接枝到树脂材料

\* 收稿日期: 2025-05-13

基金项目: 山西省煤矿矿井水处理技术创新中心开放基金资助(项目号KF202403)。

作者简介: 石敏感(1999—), 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料的合成与应用。

\*\*通信作者: 安富强, E-mail: anfuqiang@nuc.edu.cn.

的研究相对较少,若能实现磷酸基团在树脂上的高效键合,则有望充分发挥其独特吸附特性,赋予树脂对 Pb<sup>2+</sup> 更强的选择性与更高的吸附效率<sup>[24]</sup>。

本研究通过表面引发接枝聚合技术,在 D301 树脂上接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA); 随后用乙二胺对甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 分子链上的环氧键进行开环,制备氨基树脂; 最终经磷酸化改性,制备出磷酸型树脂 PAD301。研究优化了 PAD301 树脂的制备条件,并重点考察了其对于 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂: D301 树脂,江苏和成新材料有限公司; GMA,苏州南航化工有限公司; 乙二胺,西陇科学股份有限公司; 亚磷酸,山东科源生化有限公司; 多聚甲醛,天津市天力化学试剂有限公司; 硝酸铅,天津市大茂化学试剂厂; 所有试剂均为分析纯。

仪器: 傅里叶红外光谱仪 (FTIR, 840 型),日本岛津公司; 扫描电子显微镜 (SEM, SU8200 型),日本日立公司; 全谱直读等离子发射光谱仪 (Prodigy 型),美国 Leeman Labs 公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 PAD301 树脂制备

按照文献<sup>[25]</sup>的方法制备氨基树脂 (D301-g-AGMA),并根据其检测方法测得所制备树脂的 NH<sub>2</sub> 含量为 6.34 mmol/g。将 0.1 g D301-g-AGMA 树脂用 50 mL 无水乙醇溶胀 12 h 后,加入多聚甲醛、亚磷酸和盐酸 (NH<sub>2</sub> 与盐酸、多聚甲醛和亚磷酸的摩尔比为 1:4:8:8),超声处理 5 min 后转移至 250 mL 圆底烧瓶。加热回流一段时间,用蒸馏水清洗、抽滤并烘干,得到磷酸型树脂 (PAD301 树脂)。

#### 2.2.2 PAD301 表征

利用 FTIR 分析树脂官能团的变化,确定功能基团成功引入; 采用 SEM 观察树脂表面的微观形貌,了解改性前后树脂的结构变化。

### 2.3 PAD301 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能

#### 2.3.1 pH 值

取 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Pb<sup>2+</sup> 溶液分别加入 6 个锥形瓶,调节 pH 值至 2、3、4、5、6、7,各加入 0.01 g PAD301 树脂。将锥形瓶放置

于 25 °C 恒温摇床,以 150 r/min 的速度振荡进行吸附实验; 待吸附平衡后,使用 ICP 发射光谱仪测定溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的剩余浓度,并根据式 (1) 计算平衡吸附量  $Q_m$ 。

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

式中:  $V$  为体积, L;  $m$  为吸附剂量, g;  $C_0$  为初始浓度, mg/L;  $C_t$  为  $t$  时刻浓度, mg/L。

#### 2.3.2 吸附动力学实验

在若干锥形瓶中分别加入 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Pb<sup>2+</sup> 溶液,调节 pH 值至 5 后,各加入 0.01 g PAD301 树脂。将锥形瓶放置于 25 °C 恒温摇床,以 150 r/min 的速度振荡进行吸附实验,在不同时间点依次取出瓶中溶液,检测 Pb<sup>2+</sup> 浓度并计算平衡吸附量。同时,采用准一级动力学方程 (式 (2)) 和准二级动力学方程 (式 (3)) 对实验数据进行拟合。

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln Q_m - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_m^2) + t/Q_m \quad (3)$$

式中:  $Q_m$  为平衡吸附量, mg/g;  $Q_t$  为  $t$  时刻吸附量, mg/g;  $k_1$  和  $k_2$  为吸附速率常数,单位分别为 min<sup>-1</sup> 和 g/(mg·min)。

#### 2.3.3 吸附等温实验

取 100 mL 不同浓度的 Pb<sup>2+</sup> 溶液分别加入 5 个锥形瓶,调节 pH 值至 5 后,各加入 0.01 g PAD301 树脂。将锥形瓶放置于 25 °C 恒温摇床,以 150 r/min 的速度振荡进行吸附实验,待吸附平衡后检测 Pb<sup>2+</sup> 浓度,根据式 (4) 和式 (5) 对实验数据进行拟合。

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/K_L Q_m \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \times \ln C_e \quad (5)$$

式中:  $Q_e$  为理论平衡吸附量, mg/g;  $Q_m$  为理论饱和吸附量, mg/g;  $C_e$  为平衡时 Pb<sup>2+</sup> 的浓度, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 模型参数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 吸附等温式常数, L/mg;  $n$  为无量纲常数,表示吸附剂材料与吸附质之间的亲和度。

#### 2.3.4 竞争吸附实验

在锥形瓶中加入 100 mL 含 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的混合金属离子溶液 (各离子浓度均为 50 mg/L),调节 pH 值至 5 后,加入 0.01 g PAD301 树脂。将锥形瓶放置于 25 °C 恒温摇床,以 150 r/min 的速度振荡进行吸附实验,待吸附平衡后检测各重金属离子浓度,计算平衡吸附量。

### 2.3.5 重复使用性能研究

采用0.2 mol/L的盐酸溶液对吸附饱和的 $\text{Pb}^{2+}$ 的PAD301树脂进行脱附,脱附完成后用蒸馏水反复冲洗树脂,直至冲洗后溶液pH呈中性;将树脂真空烘干后进行吸附-解吸循环实验。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PAD301制备

PAD301树脂的制备过程如图1所示。

### 3.2 PAD301表征分析

图2为D301、D301-g-GMA、D301-g-AGMA和PAD301的FTIR谱图。由图2可知:与D301树脂相比,D301-g-GMA在 $1117\text{ cm}^{-1}$ 处出现明

显的GMA环氧键伸缩振动峰,表明GMA已成功接枝到D301树脂表面;D301-g-AGMA在 $1112\text{ cm}^{-1}$ 处的环氧键吸收峰减弱,环氧键开环,证实氨基化改性成功;PAD301在FTIR谱图中新增3个特征峰,其中 $1165\text{ cm}^{-1}$ 对应 $\text{PO}_2$ 的伸缩振动, $1064\text{ cm}^{-1}$ 对应PO的伸缩振动, $951\text{ cm}^{-1}$ 对应P—OH键的振动,证明磷酸改性成功,PAD301树脂制备完成。

图3为D301和PAD301的SEM图,可见D301树脂表面较为平滑,而改性后的PAD301树脂表面更凹凸不平,且出现了形状不规则的突起,这表明高分子链在树脂表面成功接枝,改性PAD301材料制备完成。

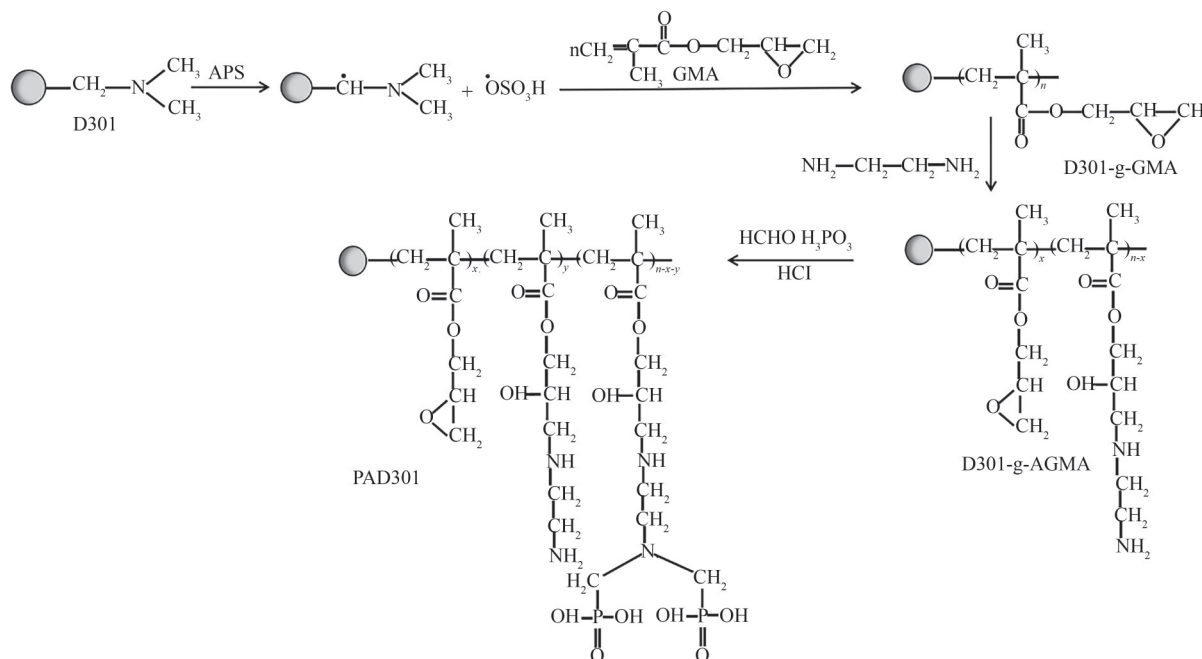


图1 PAD301树脂的制备过程。

Figure 1 PAD301 resin preparation process.

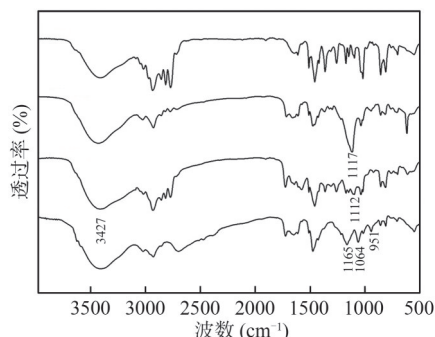


图2 D301、D301-g-GMA、D301-g-AGMA和PAD301的FTIR谱图。

Figure 2 FTIR spectra of D301, D301-g-GMA, D301-g-AGMA and PAD301.

### 3.3 制备条件对吸附量的影响

#### 3.3.1 正交试验

由于各因素间存在复杂的交互作用,本研究先通过单因素预实验对各因素进行初步筛选,再选取合理水平因素进行正交试验。以盐酸、多聚甲醛、亚磷酸与 $\text{NH}_2$ 的摩尔比,以及反应温度、反应时间5个条件为考察因素,以PAD301树脂对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量为评价指标,按正交试验设计表(表1)进行实验,分析各因素对吸附量的影响,从而筛选出最佳制备条件。

由表1可知,影响PAD301对 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附量的

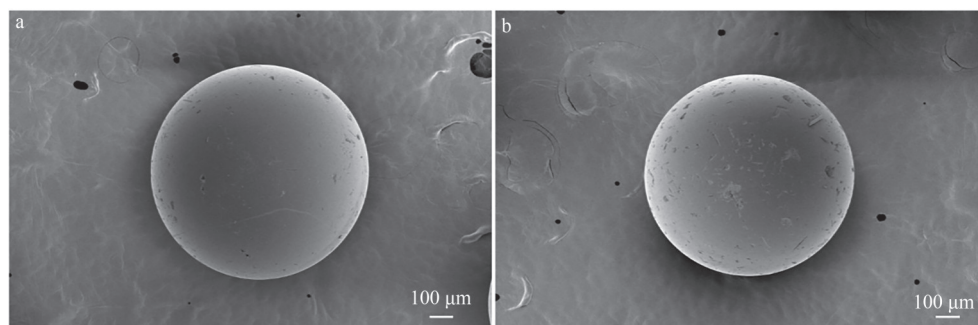


图3 D301 (a) 和PAD301 (b) 的SEM图.

Figure 3 SEM images of D301 (a) and PAD301 (b).

表1 正交试验设计表.

Table 1 Orthogonal experimental design table.

编号	盐酸与NH <sub>2</sub> 摩尔比	多聚甲醛与NH <sub>2</sub> 摩尔比	亚磷酸与NH <sub>2</sub> 摩尔比	反应温度(°C)	反应时间(h)	吸附量 (mg/g)
1	2	6	6	50	6	50.8
2	2	8	8	60	8	89.2
3	2	10	10	70	10	84.5
4	2	12	12	80	12	93.6
5	4	6	8	70	12	143.2
6	4	8	6	80	10	166.6
7	4	10	12	50	8	113.6
8	4	12	10	60	6	124.3
9	6	6	10	80	8	125.8
10	6	8	12	70	6	118.2
11	6	10	6	60	12	134.5
12	6	12	8	50	10	119.0
13	8	6	12	60	10	79.3
14	8	8	10	50	12	81.6
15	8	10	8	80	6	111.6
16	8	12	6	70	8	82.9
K <sub>1</sub>	79.53	97.03	108.7	91.25	101.23	—
K <sub>2</sub>	134.17	113.9	113	106.83	102.88	—
K <sub>3</sub>	124.38	111.05	104.05	104.45	112.35	—
K <sub>4</sub>	88.85	104.95	101.18	124.4	110.48	—
R	54.65	16.88	11.825	35.15	11.13	—

各因素主次关系为: 盐酸与NH<sub>2</sub>摩尔比>反应温度>多聚甲醛与NH<sub>2</sub>摩尔比>亚磷酸与NH<sub>2</sub>摩尔比>反应时间; 最佳制备条件为: NH<sub>2</sub>与盐酸、多聚甲醛、亚磷酸的摩尔比为1:4:8:8, 反应温度为80 °C, 反应时间为10 h。采用最优组合重新实验后制得的PAD301树脂, 对Pb<sup>2+</sup>的吸附量为174.6 mg/g。

### 3.4 PAD301对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能分析

#### 3.4.1 pH值

图4为PAD301吸附Pb<sup>2+</sup>时, 溶液pH值对平

衡吸附量的影响。由图4可知, 吸附量随pH值先升后降, 在pH=5时达最大值176.6 mg/g。这是因为当溶液pH值较低时, 大量H<sup>+</sup>与Pb<sup>2+</sup>竞争树脂表面的吸附位点, Pb<sup>2+</sup>难以被有效吸附, 平衡吸附量较低; 随着pH值升高, H<sup>+</sup>浓度降低, 竞争作用减弱, Pb<sup>2+</sup>与树脂表面活性位点的结合机会增加, 平衡吸附量随之上升; 当pH值继续升高时, 溶液中OH<sup>-</sup>浓度增加, Pb<sup>2+</sup>会与OH<sup>-</sup>反应生成Pb(OH)<sub>2</sub>沉淀, 部分Pb<sup>2+</sup>以沉淀形式析出, 不再参与吸附过程, 导致平衡吸附量下降。

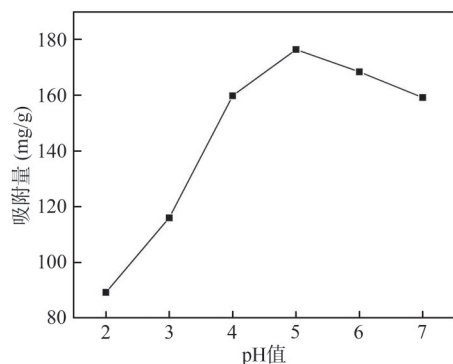


图4 溶液pH值对吸附量的影响.

Figure 4 The influence of solution pH on adsorption capacity.

### 3.4.2 吸附动力学曲线

图5为PAD301对 $Pb^{2+}$ 的吸附动力学曲线,可见D301、D301-g-AGMA和PAD301树脂对 $Pb^{2+}$ 的吸附过程整体分为快速吸附和趋于平缓两个阶段:吸附初期,在吸附剂表面存在大量可利用的吸附位点;随着吸附进行,表面位点逐渐被 $Pb^{2+}$ 占据至饱和,吸附速率减慢并达到吸附平衡。

对比3种树脂的吸附量可知,原树脂D301对 $Pb^{2+}$ 的吸附量为58.8 mg/g,其吸附主要依赖表面弱物理作用,活性位点有限;接枝乙二胺后形成的D301-g-AGMA树脂,通过 $NH_2$ 与 $Pb^{2+}$ 的配位络合作用,吸附量显著提升至123.9 mg/g;经磷酸化改性得到的PAD301树脂,对 $Pb^{2+}$ 的吸

附量进一步提升至174.9 mg/g。这一现象主要源于磷酸基团独特的化学特性与多重作用机制:一方面,磷酸基团在水溶液中呈强负电性,可通过静电吸引与带正电荷的 $Pb^{2+}$ 紧密结合,并借助离子交换实现高效吸附;另一方面,磷酸基团中的氧原子作为路易斯碱,其孤对电子可与重金属离子的空轨道形成配位键,通过多齿螯合作用构建稳定的配位结构,从而提高吸附性能。

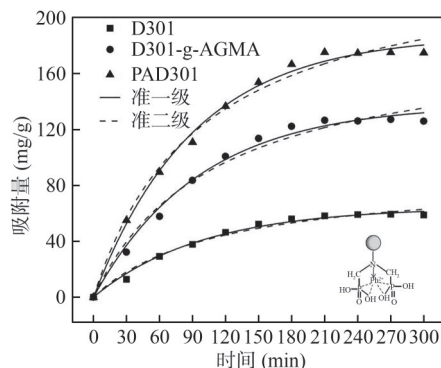


图5 PAD301对 $Pb^{2+}$ 的吸附动力学曲线.

Figure 5 Kinetics of  $Pb^{2+}$  adsorption by PAD301.

动力学方程拟合结果见表2,可见在D301、D301-g-AGMA和PAD301树脂吸附 $Pb^{2+}$ 的过程中,准一级动力学模型的相关系数 $R^2$ 均高于准二级模型,且其拟合得到的理论平衡吸附量与实验值更接近,表明3种树脂对 $Pb^{2+}$ 的吸附过程更符合准一级动力学模型。

表2 动力学方程拟合结果.

Table 2 Fitting results of kinetic equation.

吸附材料	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg/min)	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$
D301	$1.02 \times 10^{-2}$	64.39	0.9906	$1.01 \times 10^{-4}$	86.74	0.9809
D301-g-AGMA	$1.04 \times 10^{-2}$	137.97	0.9898	$4.92 \times 10^{-5}$	184.78	0.9790
PAD301	$1.10 \times 10^{-2}$	187.35	0.9946	$4.15 \times 10^{-5}$	245.18	0.9889

### 3.4.3 吸附等温线

图6为298 K下PAD301吸附 $Pb^{2+}$ 的Langmuir和Freundlich等温模型线性拟合曲线,相应参数

见表3。

由表3可知,相较于Langmuir拟合方程, Freundlich拟合方程的 $R^2$ 更接近1,说明PAD301

表3 等温方程拟合结果

Table 3 Isothermal equation fitting results

Langmuir拟合方程			Freundlich拟合方程		
$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/mg)	$1/n$	$R^2$
316.45	0.0338	0.9912	19.1307	0.6190	0.9979

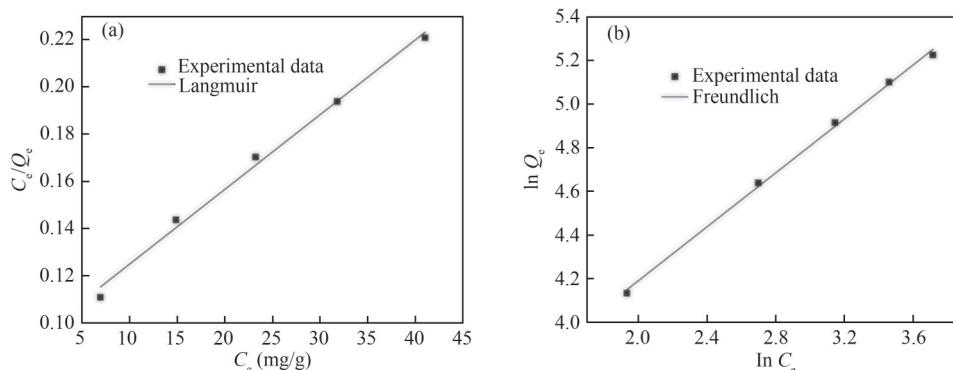


图6 PAD301对Pb<sup>2+</sup>的(a) Langmuir和(b) Freundlich等温模型线性拟合曲线.

Figure 6 The linear fitting curves of (a) Langmuir and (b) Freundlich isothermal models of Pb<sup>2+</sup> by PAD301.

吸附Pb<sup>2+</sup>的过程更符合Freundlich等温吸附模型。磷酸基和NH<sub>2</sub>对金属离子的吸附以化学配位或螯合作用为主,易产生较强的单分子层吸附倾向,Langmuir拟合方程R<sup>2</sup>接近1。但磷酸基与Pb<sup>2+</sup>形成单分子层化学吸附后,Pb<sup>2+</sup>还可通过静电作用与磷酸基形成物理吸附。

Freundlich模型的核心是反映吸附剂表面的非均质性及表面能量分布的不均匀性,树脂的活性位点包括树脂原有NH<sub>2</sub>基团和改性后键合的磷酸基团,这些基团可能会因聚合物链构象差异、空间位阻影响、局部化学环境差异等,与金属离子的结合能存在差异,最终表现为表面的非均质性和能量分布的不均匀性。

#### 3.4.4 竞争吸附实验

图7为PAD301树脂在单一体系和三元体系中对Pb<sup>2+</sup>的吸附性能,可见Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>这3种重金属离子在混合溶液体系中的吸附量均低于单一体系,表明离子间存在竞争吸附作用。重金属离子对吸附剂的亲和力主要由离子半径、水合能共同决定,其中Pb<sup>2+</sup>的吸附量下降幅度最小,

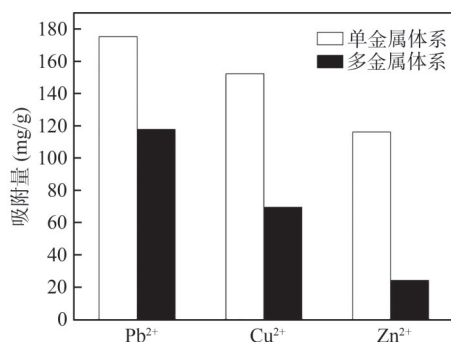


图7 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>对Pb<sup>2+</sup>竞争吸附影响.

Figure 7 The influence of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on the competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>.

这主要归因于Pb<sup>2+</sup>具有较大的离子半径和较高的电荷密度,与磷酸基团的亲和力更强,能优先占据吸附位点;而Cu<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>由于离子半径较小且水合能较高,在竞争吸附中处于劣势,吸附性能降低。因此,在竞争吸附体系中,PAD301树脂对Pb<sup>2+</sup>表现出更强的亲和力与吸附能力。

#### 3.4.5 重复使用性能分析

图8为PAD301树脂多次解吸后对Pb<sup>2+</sup>吸附量的变化趋势,可见随着解吸次数的增加,PAD301对Pb<sup>2+</sup>的吸附量有所下降,但下降幅度较小。经10次重复解吸后,吸附量从175.2 mg/g降至128.6 mg/g,解吸率为73.4%。吸附性能的降低归因于吸附剂无法完全解吸,部分Pb<sup>2+</sup>占据了吸附位点,随着吸附-循环次数的增加,吸附量不断下降。

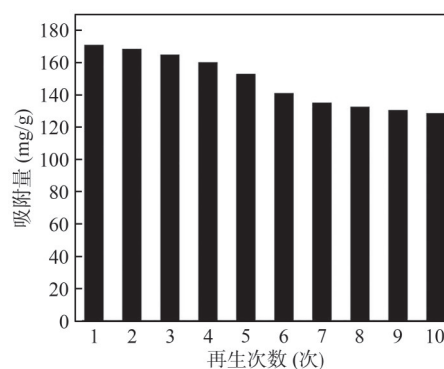


图8 PAD301对Pb<sup>2+</sup>的再生循环利用.

Figure 8 Recycled utilization of Pb<sup>2+</sup> by PAD301.

## 4 结论

(1) 以D301树脂为载体,通过表面接枝、胺化、磷酸化反应制备出磷酸改性树脂

(PAD301): 最佳磷酸化反应条件为:  $\text{NH}_2$  与盐酸、多聚甲醛、亚磷酸的摩尔比为 1 : 4 : 8 : 8, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 10 h。

(2) PAD301 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量为 175.2 mg/g;

数据拟合结果显示, PAD301 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程既符合准一级动力学模型, 也符合 Freundlich 吸附模型; 此外, 该树脂表现出良好的重复使用性能。

### 参考文献

- 1 古小超, 梅鹏蔚, 张震, 等. 含铅废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, **2020**, 40(12): 14-19.
- 2 Gao Z, Kong X, Yang B, et al. Extraction of scattered and precious metals from lead anode slime: A short review [J]. *Hydrometallurgy*, **2023**, 220: 106085.
- 3 Yi J, Cheng K, Zha G, et al. An innovative green process for separating and enriching tellurium from lead anode slime via vacuum gasification[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, **2022**, 16: 599-607.
- 4 朱建龙, 孙荣, 周佳燕, 等. 磷酸改性板蓝根药渣污泥基生物炭的制备及其对含铅废水的处理研究[J]. 给水排水, **2024**, 60(1): 57-65.
- 5 沈雪, 韩雪, 张学万, 等. 重金属废水处理的新技术研究进展[J]. 水处理技术, **2025**, 51 (5) : 16-22.
- 6 鲁秀国, 郑宇佳, 武今巾. 改性核桃壳生物炭对模拟水样中  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, **2021**, 37(1): 26-41.
- 7 Kumar M, Nandi M, Pakshirajan K. Recent advances in heavy metal recovery from wastewater by biogenic sulfide precipitation[J]. *Journal of Environmental Management*, **2021**, 278: 111555.
- 8 胡志龙, 王斌, 田斌, 等. 中和沉淀法去除废水中重金属离子[J]. 稀土信息, **2024**(3): 35-37.
- 9 Xiang H, Min X, Tang C J, et al. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2022**, 49: 103023.
- 10 江宇迪, 莫慧珠, 李鹏飞. 工业废水处理中的膜分离技术研究[J]. 皮革制作与环保科技, **2024**, 5(21): 16-18.
- 11 Almasian A, Giahi M, Chizari Fard G, et al. Removal of heavy metal ions by modified PAN/PANI-nylon core-shell nanofibers membrane: Filtration performance, antifouling and regeneration behavior[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 351: 1166-1178.
- 12 张开兴, 贾志文, 秦永剑, 等. 水体重金属离子吸附材料的研究进展[J]. 化工新型材料, **2024**, 52(7): 255-262.
- 13 李玉, 刘俊, 陆英, 等. 改性活性炭吸附处理含铅废水的研究[J]. 广东化工, **2022**, 49(1): 147-149.
- 14 Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2021**, 296: 126589.
- 15 张聿卓, 刘鑫, 陈红军, 等. 基于环氧树脂固化的离子印迹材料的制备及其对铅离子吸附的研究[J]. 分析化学, **2023**, 51(3): 412-424.
- 16 曾虹. 改性聚苯乙烯树脂对重金属废水的吸附效能研究[J]. 绿色科技, **2024**, 26(12): 78-81.
- 17 李明愉, 赵红果, 曾庆轩. 氨基磷酸螯合纤维的制备及性能研究[J]. 功能材料, **2012**, 43(5): 550-554.
- 18 常华, 勾阳飞, 宿延涛, 等. 磷酸/磷酸酯基功能材料的制备及提铀性能研究[J]. 铀矿冶, **2024**, 43(2): 112-118.
- 19 Liu S M, Wang Z H, He M Y, et al. Preparation of 6-amino-N-hydroxyhexanamide-modified porous chelating resin for adsorption of heavy metal ions[J]. *Polymers*, **2024**, 16(14): 1966.
- 20 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.
- 21 霍晴. 污泥基铁氧体吸附材料制备及其对水中铅离子的吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, **2023**.
- 22 Zhou L N, Chen L, Zhang Y Q, et al. The adsorption characteristics of phosphorus-modified corn stover biochar on lead and cadmium[J]. *Agriculture*, **2024**, 14(7): 1118.
- 23 赵锐. 改性静电纺高分子纳米纤维对水中典型污染物的吸附研究[D]. 长春: 吉林大学, **2018**.
- 24 Luo Y P, Sun Y Q, Zhao Z C, et al. Green preparation of carbon materials from biomass slag and steam as byproducts of power plants for efficient treatment of lead-containing wastewater[J]. *Industrial Crops and Products*, **2024**, 222: 120011.
- 25 岳晓霞, 李敏, 杜瑞奎, 等. D301 树脂的胺基化改性及其对  $\text{AuCl}_4^-$  的吸附性能[J]. 过程工程学报, **2015**, 15(5): 801-806.

## Preparation of Phosphoric Acid Modified D301 Resin and Its Adsorption Properties for Pb<sup>2+</sup>

SHI Min-gan<sup>1</sup>, WANG Xue-lian<sup>1</sup>, FENG Xiao-qin<sup>1</sup>, AN Fu-qiang<sup>1,2\*</sup>

*(<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;*

*<sup>2</sup>Shanxi Center of Technology Innovation for Coal Mine Wastewater Treatment, Taiyuan 030000, China)*

**Abstract** The article takes D301 resin as the carrier. Firstly, glycidyl methacrylate (GMA) is grafted onto the surface of D301 through surface graft polymerization. Then, the phosphoric acid modified resin (PAD301) is prepared through amination and phosphorylation reactions. The PAD301 resin is characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and other means. The influence of the phosphoric acid modification conditions on its adsorption performance is studied, and the adsorption behavior of PAD301 for Pb<sup>2+</sup> is investigated. The results show that the suitable phosphoric acid modification conditions for PAD301 are a molar ratio of phosphorous acid to NH<sub>2</sub> of 8 : 1, a molar ratio of polyoxymethylene to NH<sub>2</sub> of 8 : 1, a molar ratio of hydrochloric acid to NH<sub>2</sub> of 4 : 1, a reaction temperature of 80 °C, and a reaction time of 10 h. Under these conditions, the adsorption capacity of PAD301 for Pb<sup>2+</sup> can reach 175.2 mg/g, and it has excellent regeneration and reusability.

**Keywords** D301 resin, Phosphoric acid, Modification, Adsorption, Pb<sup>2+</sup>

---

\* Corresponding author: AN Fu-qiang, E-mail: anfuqiang@nuc.edu.cn.