

煤矸石制备吸附剂处理重金属废水

兰富森, 高珊*

(太原理工大学环境与生态学院, 山西 太原 030024)

摘要:以煤矸石为原料,采用“机械化学混合—煅烧”联合工艺成功制备了一种新型吸附剂,用于高效去除废水中的重金属离子。系统考察了磷酸二氢钾添加量、煅烧温度与时间对吸附剂结构与性能的影响,并优化了吸附剂投加量、初始重金属浓度及溶液 pH 等吸附工艺参数。结果表明,当磷酸二氢钾与煤矸石质量比为 2:1、煅烧温度 300℃、煅烧时间 2 h,该吸附剂对水中 Pb^{2+} 的最大吸附量可达 441 mg/g,且吸附能力不受 pH(2~7)的影响。此外,该材料还表现出极快的吸附动力学特性,反应 5 min 内即可达到最大吸附量的 90%。结合表征结果证实,该新型吸附剂的高效去污机理主要归因于其显著的电中和作用。

关键词:煤矸石;吸附;新型吸附剂;重金属废水;机械化学法;电中和

中图分类号:X752;TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0218-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.036

Preparation of a coal gangue-based adsorbent for the treatment of heavy metal wastewater

LAN Fu-sen, GAO Shan*

(College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In this study, a novel adsorbent was successfully prepared from coal gangue via a combined mechanochemical mixing and calcination process for the efficient removal of heavy metal ions from wastewater. The effects of potassium dihydrogen phosphate dosage, calcination temperature, and calcination time on the structure and properties of the adsorbent were systematically investigated. Furthermore, adsorption process parameters, including adsorbent dosage, initial heavy metal concentration, and solution pH, were optimized. The results indicate that under the optimal conditions—a 2:1 mass ratio of potassium dihydrogen phosphate to coal gangue, a calcination temperature of 300℃, and a calcination time of 2 h—the maximum adsorption capacity of the adsorbent for Pb^{2+} in water reached 441 mg/g. Notably, the adsorption performance remained unaffected across a pH range of 2 to 7. Additionally, the material exhibited exceptionally rapid adsorption kinetics, achieving 90% of its maximum adsorption capacity within 5 minutes of the reaction. Supported by characterization results, it was confirmed that the highly efficient decontamination mechanism of this novel adsorbent is primarily attributed to a significant charge neutralization effect.

Key words: coal gangue; adsorption; novel adsorbent; heavy metal wastewater; mechanochemical method; charge neutralization

伴随全球工业化进程的迅猛推进,含重金属废水的无序排放已演变为极具破坏性的全球性环境危机。鉴于重金属离子固有的化学持久性、高生物毒性以及跨营养级的生物富集效应,其未经妥善处理便侵入自然水体或土壤基质,正对全球生态系统的稳态及人类公共健康构成难以估量的威胁^[1]。目前,针对重金属污染水体的主流修复手段包括化学沉淀、膜分离、离子交换及生物转化等^[2]。其中,吸附技术凭借其操作简便、成本低廉、吸附性能高等特点^[3],成为处理重金属水污染的重要手段之一^[4]。

吸附剂是吸附技术实际应用的重要载体。近年来,大量研究致力于研发各种吸附材料以提高对水中重金属的吸附性能^[5]。如,通过精准接枝磺酸基等特定官能团构建的改性多孔水凝胶,凭借强配位络合作用实现了对 Cr^{3+} 的超高容量捕获^[6];利用碱

活化(如 KOH)^[7]或过渡金属(Fe/Mn)浸渍热解^[8]策略介导的生物炭改性,通过丰富材料表面的缺陷与结合位点,增强了对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力。然而,现有高性能吸附剂往往高度依赖昂贵的前驱体与高能耗工艺。基于此,探索以固体废弃物为前驱体制备高附加值吸附材料,构建“以废治废”的闭环绿色修复范式,已成为突破该领域工程应用瓶颈的核心战略趋势。

煤矸石富含硅、铝等活性骨架元素^[9],这赋予了其作为功能性多孔材料前驱体的绝佳物质基础^[10-11]。若能通过特定工艺激发其潜在的反应活性,将其重构为高效吸附剂,不仅能从根本上缓解目前现有的堆存压力,更能解决其他污染物对环境造成的影响。

当前煤矸石的高值化利用,主要集中于其内部

收稿日期:2026-03-23;修回日期:2026-06-11

作者简介:兰富森(2000-),男,硕士生,研究方向为固体废弃物资源化利用,1721575108@qq.com;高珊(1984-),女,博士,副教授,研究方向为环境材料制备、环境污染治理等方面,通讯联系人,gaoshan@tyut.edu.cn。

Si、Al、Fe 等组分的提取与利用。例如,Zhao 等^[12]利用酸浸工艺提取 Al,以合成低成本的染料废水吸附剂;Liu 等^[13]则从煤矸石中提取硅源,制备出低硅 X 型分子筛用于捕获 CO₂。然而,这种“提取-利用”手段不可避免地存在局限性:组分的选择性剥离导致煤矸石中剩余基质沦为二次固废,无法做到资源最大化利用;此外,繁冗的分离提纯工序也增加了固废处理的成本。因此,简便工艺对煤矸石进行“全组分直接利用”已成为该领域极具前瞻性与突破性的研究拐点。

本研究以煤矸石为原料,通过一步煅烧法制备一种用于吸附水体中重金属离子的新型高效吸附剂,系统考察了该材料的最佳合成条件;同时,借助多种表征手段剖析了吸附剂的表面物化特性,揭示了材料改性的内在机理。本研究不仅为煤矸石的减量化与高值化利用开辟了新途径,也为新型重金属吸附材料的设计及其实际应用提供了理论基础与技术参考。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

材料:实验所用煤矸石取自山西省某矿区,其中主要成分为铝、二氧化硅和碳。重金属废水溶液由实验室配制。试剂:磷酸二氢钾(分析纯,成都科龙化工有限公司)和硝酸铅(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂的制备

将块状煤矸石机械粉碎并过 200 目标准筛。将过筛后的固体洗净、烘干并充分研磨成粉。取一定量的预处理煤矸石粉末与磷酸二氢钾按预定比例混合,采用机械研磨法使其在固相下混合均匀。将混合物置于管式炉中,在氮气环境下进行煅烧。煅烧结束后,待产物自然冷却至室温后,将复合煅烧产物再次研磨,并用去离子水反复洗涤至上清液呈中性,置于 105℃ 烘箱中干燥,即制得新型重金属吸附材料。

1.2.2 废水中重金属处理量的计算方法

吸附实验结束后,采用原子吸收光谱仪测量反应前后溶液中 Pb²⁺ 的浓度。基于吸附前后溶液中重金属浓度的变化,可计算出该吸附剂对 Pb²⁺ 的去除率。同时,结合所处理废水的体积与吸附剂的投加量,计算得出单位质量吸附剂的平衡吸附量(q_e)。具体的去除率与吸附量计算公式如式(1)、式(2)

所示。

去除率计算公式:

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

平衡吸附量计算公式:

$$q_e(\text{mg/g}) = [(C_0 - C_e) \times V]/m \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_e 分别为吸附前和吸附平衡时 Pb²⁺ 的浓度,mg/L; V 为所处理废水体积,L; m 为吸附剂投加量,g。

1.3 吸附剂表征分析

本研究采用 X 射线衍射技术(XRD,D8 Advance,美国布鲁克公司)对吸附剂的晶体结构进行分析。利用扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Sigma 500,德国蔡司公司)观察吸附剂的三维形态特征。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS,K-Alpha+,美国赛默飞世尔科技公司)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Spectrum ONE B,美国珀金埃尔默公司)对吸附剂的元素组成与特征官能团进行鉴定。使用 Zetasizer Nano 分析仪(ZS90,英国马尔文公司)测定 Zeta 电位。

1.4 吸附实验

采用单因素法探究了不同因素,磷酸二氢钾与煤矸石质量比、煅烧时间、煅烧温度、pH、吸附剂投加量、吸附时间、吸附温度等对吸附剂去除水中 Pb²⁺ 的影响。

取一定量的吸附剂材料,将其投入配制好的一定浓度的含 Pb²⁺ 的试剂中,然后将该体系置于磁力搅拌器中进行反应,吸附结束后,取上清液通过 0.45 μm 滤膜,采用原子吸收光谱仪测量浓度。

1.5 吸附动力学模型

对于固体吸附剂对溶液中溶质的吸附动力学过程可用准一级、准二级动力学模型进行描述。

其中准一级动力学模型基于假定:此吸附剂吸附重金属的过程中受重金属离子在材料内部扩散过程的控制,吸附的效率与平衡吸附量与 t 时刻吸附量的这一差值成正比,所以准一级动力学模型用于描述通过边界扩散完成的吸附^[14],其方程如式(3)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1/2.303t \quad (3)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; K_1 为一级吸附速率常数,min⁻¹。

准二级动力学模型基于假定:该吸附剂吸附 Pb²⁺ 的速率受化学吸附机制的影响,整个吸附过程包括材料的外部表面吸附以及颗粒内扩散等深层吸附机理,可用来描述该吸附剂吸附 Pb²⁺ 的这一反应发生在固-液之间的多重吸附机制^[15],其方程如式

(4) 所示。

$$t/q_e = t/q_e + 1/K_2 q_e^2 \quad (4)$$

1.6 吸附等温线模型

吸附过程中,吸附等温线模型时用于阐释吸附质于吸附剂上达成吸附平衡时的分布状态。该模型能够表征不同温度下物质分子的吸附情况^[15]。在本研究中,使用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型对吸附数据进行拟合和分析,如式(5)、(6)所示。

$$\rho_e/q_e = \rho_e/q_{\max} + 1/k_L q_e \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg q_F + (1/n) \lg \rho_e \quad (6)$$

式中: ρ_e (mg/L) 和 q_e (mg/g) 分别为平衡浓度与平衡吸附量; $q_{\max}$ (mg/g) 为理论饱和吸附容量; k_L (L/mg) 为吸附平衡常数; q_F (mg/g) 为反映吸附能力的常数; n 为与吸附表面非均匀性及作用强度相关的常数。

1.7 吸附热力学模型

吸附热力学重点探究吸附反应的走向以及限度。在相关研究里,通过 Langmuir 平衡常数来算出标准吉布斯自由能(ΔG)、标准焓变(ΔH)以及标准熵变(ΔS)的变化情况。标准吉布斯自由能(ΔG)用于衡量吸附过程的自发程度,若标准焓变(ΔH)呈现正值,那就意味着该吸附过程属于吸热反应;反之,若标准焓变(ΔH)为负值,则表明此过程是放热反应。而当标准熵变(ΔS)为正值时,说明固液界面的无序性有所增加^[16]。按照 Van't-Hoff 公式来对材料的热力学参数进行计算,如式(7)、(8)所示。

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\ln K_L = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (8)$$

式中: R 为气体常数,8.314 J/mol·K; T 为绝对温度, K; K_L 为 Langmuir 等温吸附常数, L/mg。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的制备与优化

2.1.1 煤矸石与活化剂的比例

在材料制备过程中,固定煅烧温度与时间后,通过修改不同的质量比(此处质量比为磷酸二氢钾与煤矸石的质量添加比)得到不同吸附剂,称取 0.01 g 的吸附剂加入 100 mg/L 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液中,通过原子吸收光谱仪测量并计算出吸附量和去除率,结果如图 1 所示,整体来看,磷酸二氢钾的增多会提高吸附剂的效果,而超过质量比 2:1 之后呈现少量下降趋势,为了最佳效果以及良好的经济效益,最终选择质量比为 2:1。

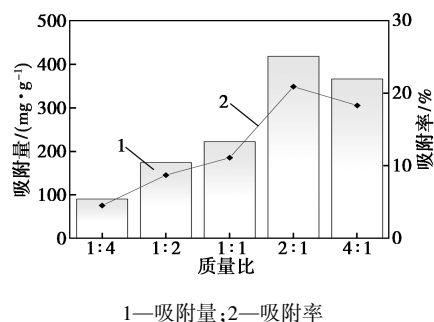


图 1 不同质量比制备吸附剂对 Pb^{2+} 吸附效果影响

2.1.2 煅烧温度

选定最佳质量比后,针对于煅烧温度进行比选,实验方案与 2.1.1 相同,结果如图 2 所示,温度达到 300℃ 之后,吸附量没有明显变化,同样就经济效益而言,选择满足最佳效果的最低温度 300℃。

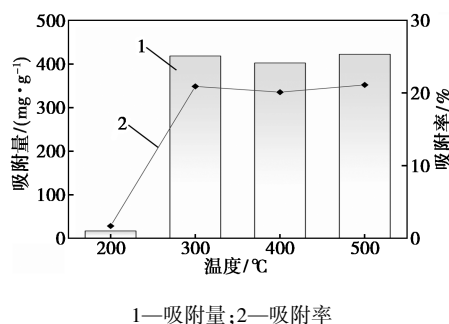


图 2 不同温度制备吸附剂对 Pb^{2+} 吸附效果影响

2.1.3 煅烧时间

在前面 2 种条件确定的情况下,改变煅烧时间,结果如图 3 所示,只要达到一定的温度,煅烧时间影响较低,而在 1 h 时无法达到最佳,最终选择煅烧时间为 2 h。

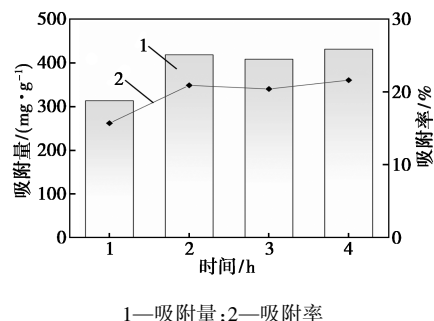


图 3 不同时间制备吸附剂对 Pb^{2+} 吸附效果影响

根据对比,最终选择吸附剂制备条件为:质量比为 2:1、煅烧温度 300℃ 下反应 2 h。使用此条件制备的吸附剂进行后续实验以及表征分析,同时将此条件的材料命名为 CP-300。

2.2 表征分析

为研究 CP-300 吸附剂的结构特征,对该材料进行表征分析。

2.2.1 SEM 和 EDS 分析

经过磷酸二氢钾的固相掺杂与高温热激化处理,煤矸石的表面拓扑形貌与化学微环境发生了显

著重构,结果如图 4 所示。微观形貌图清晰地揭示了改性后材料表面演化出丰富的微纳米级颗粒,赋予了基底粗糙的多级界面结构。进一步结合能谱仪的面扫描分析,P 元素在原始硅铝酸盐骨架表面分布高度均匀。这一形貌演变与空间元素排布表明磷已成功接枝并锚定于煤矸石的固相界面。

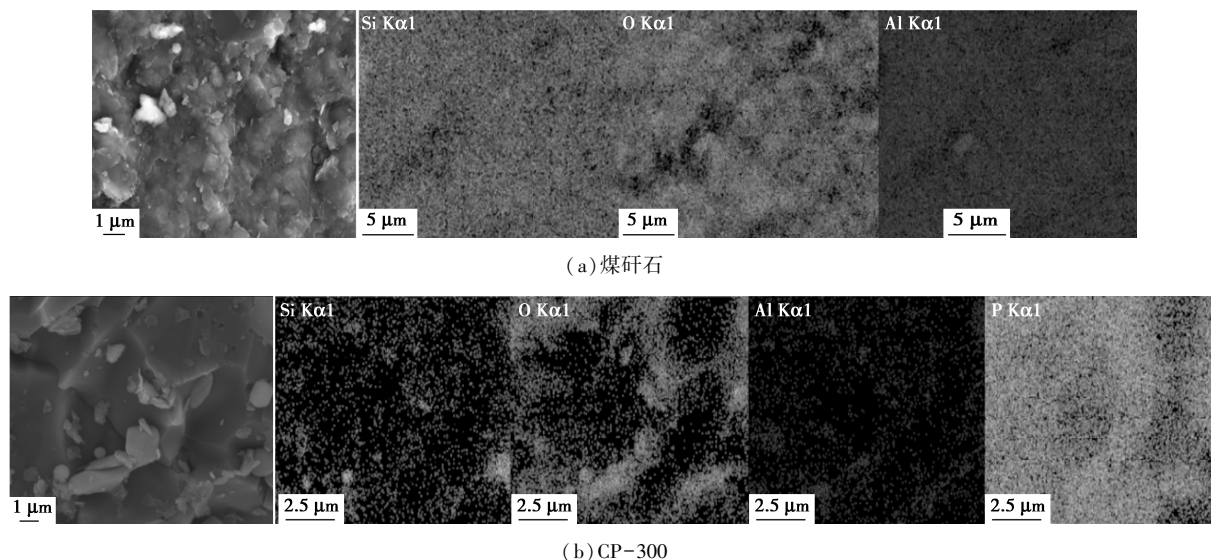


图 4 SEM 和 EDS 图

2.2.2 XRD 晶体结构分析

原煤矸石与 CP-300 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 5 所示。分析可知,原煤矸石样品的特征衍射峰主要归属于石英 (SiO_2) 晶相,其中 $2\theta \approx 26.9^\circ$ 处展现出窄且尖锐的强衍射峰,且在 21° 、 36° 、 50° 和 60° 附近均观察到了石英的其他特征峰^[17]。除硅质矿物外,图谱中 2θ 位于 12° 和 25° 附近的衍射峰归属于典型的硅铝酸盐矿物相。经过改性处理后,CP-300 样品的晶体结构发生了显著演变,原有的特征峰位置发生了一定程度的偏移,且 2θ 在 12° 和 25° 附近的硅铝酸盐衍射峰强度减弱。且 CP-300 在 $2\theta \approx 14^\circ$ 处激发出了一处明显的全新衍射峰,这主要归因于反应过程中新生成的磷酸盐物相^[18]。

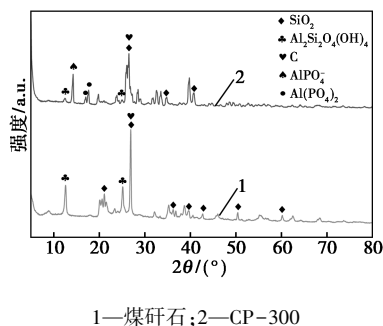


图 5 煤矸石和 CP-300 的 XRD 图

2.2.3 FT-IR 官能团分析

为进一步探究材料改性前后的表面官能团演变,并与 XRD 分析结果相互印证,本文对原煤矸石与 CP-300 进行了傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征,结果如图 6 所示。磷酸盐引入后,光谱在 471 、 $1\ 024$ 、 $1\ 032$ cm^{-1} 以及 $1\ 150$ cm^{-1} 处发生了显著变化。其中,改性后在 $1\ 150$ cm^{-1} 处出现的特征峰归属于典型的 $\text{P}=\text{O}$ 双键伸缩振动^[19],同时包括 $\text{P}-\text{O}-\text{Al}$ 或 $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征吸收。这与 XRD 中新生成的 AlPO_4 晶相互佐证实,证实了磷酸二氢钾不仅参与了固相反应,且磷酸根成功键合至煤矸石的硅铝骨架网络中。此外,原煤矸石在 $1\ 032$ cm^{-1} 处表现出典型的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的反对称伸缩振动峰^[20];而改性后,该峰位红移至 $1\ 024$ cm^{-1} ,且

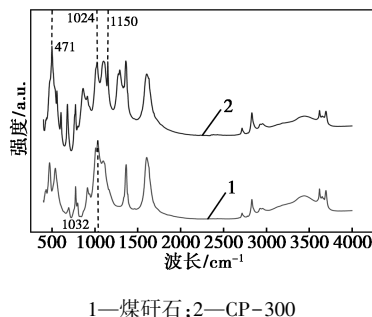


图 6 煤矸石和 CP-300 的 FT-IR 图

峰形发生宽化。这种特征吸收峰的红移与宽化现象表明,“机械化学-煅烧”中磷酸根的引入形成了硅铝磷酸盐。同时, 471 cm^{-1} 处新出现的 P—O 弯曲振动峰^[21], 进一步夯实了磷酸基团与煤矸石成功结合。

2.2.4 Zeta 电位分析

为研究该吸附剂对重金属离子的吸附作用, 测量了不同 pH 环境中该材料的 Zeta 电位值, 结果如图 7 所示, CP-300 的零点电位位于 1 与 2 之间, 当 pH 大于等于 2 时, 材料带负电, 这证实实验中对阳离子重金属有电荷吸引, 而 pH 等于 1 时, 材料性质变为带正电, 无法正常发挥电荷吸附的作用。

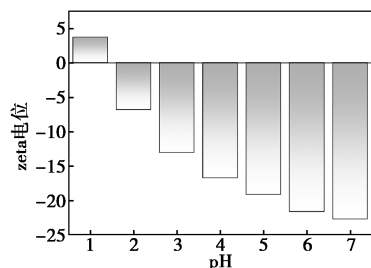


图 7 CP-300 的不同 pH 下的 Zeta 电位图

2.2.5 XPS 表面化学分析

为了进一步讨论磷酸二氢钾对煤矸石的改性机制, 采用 XPS 对改性前后的材料进行表征, 煤矸石与 CP-300 的 XPS 全谱图如图 8 所示, CP-300 在原煤矸石的基础上在 135 eV 的位置上出现了属于 P 元素的新峰^[22], 进一步说明了 P 元素的成功添加。

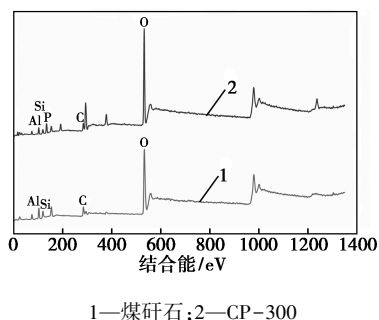
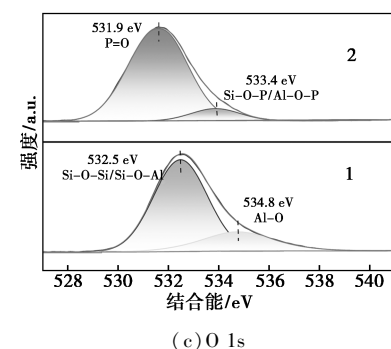
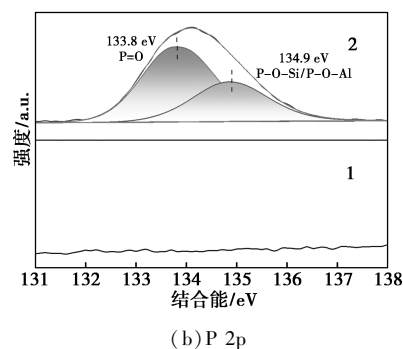
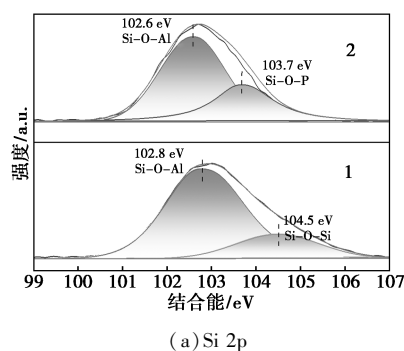


图 8 煤矸石和 CP-300 的 XPS 全谱图

为了进一步阐明材料表面化学态与成键环境的微观演变, 对样品的 Si 2p、P 2p 及 O 1s 轨道进行了高分辨 XPS 谱图分析。如图 9(a) 的 Si 2p 谱图中, 引入磷酸二氢钾后, 硅的结合能峰位发生了明显位移。这主要是由于强电负性元素 P 的掺杂部分取代了原位 Si, 从而形成了新型的 Si—O—P 交联骨架^[23]; 同时, 图 9(b) 中的 P 2p 特征谱图进一步证

实了磷在材料表面的成功反应。原煤矸石的 O 1s 谱图主要由 Si—O—Si、Si—O—Al 以及部分 Al—O 键的特征峰构成。经磷酸盐改性后, 除了出现 P=O 双键的新特征峰外^[24], 原有单键的峰位显著向高结合能方向发生偏移。产生这种蓝移现象的内在机制在于: 磷的电负性强于硅和铝。当磷酸根基团侵入硅铝骨架形成 Si—O—P 或 Al—O—P 桥键时^[25], 高电负性的磷原子会产生强烈的诱导效应, 促使氧原子的电子云向磷原子方向偏移。



1—煤矸石; 2—CP-300

图 9 煤矸石和 CP-300 的 XPS 谱图

2.3 吸附性能分析

2.3.1 吸附剂投加量的影响

CP-300 投加量对 Pb^{2+} 吸附的影响结果如图 10 所示, 随着投加量从 0.02 mg/L 增加到 0.18 mg/L , Pb^{2+} 的去除率逐渐增大, 这是由于吸附剂增多使得吸附位点变多, 进而去除率增大, 而转换成吸附量则出现了逐渐减少的情况, 这是由于少量投加吸附剂

造成吸附位点较少,处理效果不佳造成,而吸附剂变多使得换算时分母增大,降低了换算后的吸附量。从效果以及经济方面考虑,选择最佳投加量为 0.1 g/L。

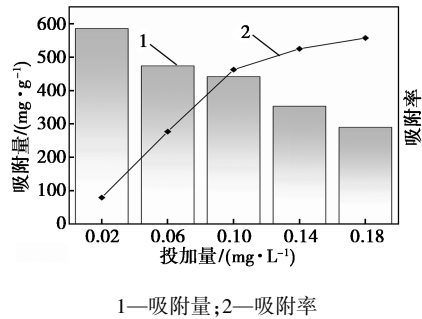


图 10 不同吸附剂投加量对 Pb²⁺ 吸附效果影响

2.3.2 重金属离子初始浓度的影响

溶液中初始重金属离子浓度对 CP-300 的吸附效果的影响结果如图 11 所示,溶液中 Pb²⁺ 的离子浓度由 50 mg/L 增大到 150 mg/L,吸附量整体上稳定不变。而吸附率不断下降,最开始可以全部反应,而后面活性位点使用完全无法继续反应而出现不断降低。

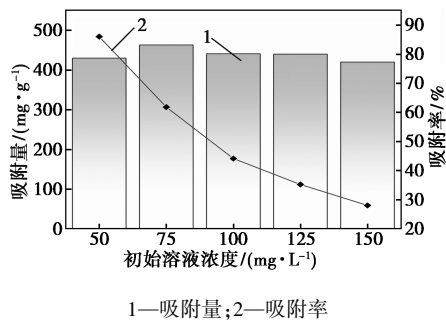


图 11 不同溶液初始浓度对 Pb²⁺ 吸附效果影响

2.3.3 溶液 pH 的影响

溶液的 pH 对吸附实验影响结果如图 12 所示,实验中选择 pH 的区间范围为 1~7,本实验中污染物是阳离子,pH 大于 7 之后的碱性条件会影响实验。结果显示,pH 在 2~7 时,吸附量实验结果呈现几乎上升趋势,而只有 pH 等于 1 时,Pb²⁺ 的处理量

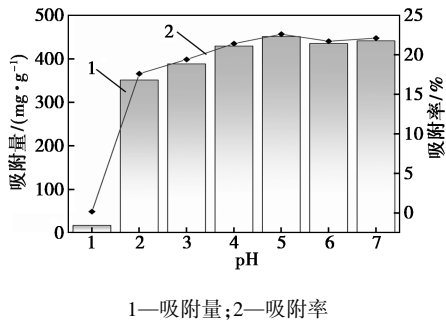
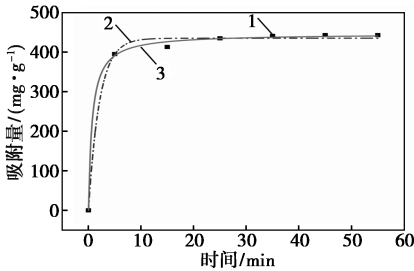


图 12 不同 pH 对 Pb²⁺ 吸附效果影响

只有 17 mg/g,这与 pH 影响吸附剂的 Zeta 电位有关,本吸附剂在极酸的情况下负电子位被中和完全,无法与本实验中的阳离子结合。而 pH 增大,Zeta 电位变为负,可以正常进行电荷吸附反应。

2.3.4 吸附时间的影响及吸附动力学研究

为研究吸附时间对 CP-300 的吸附量的影响,采用动力学模型探讨了 CP-300 在 pH 为 7,投加量为 0.1 g/L,温度 298 K,Pb²⁺ 的浓度为 100 mg/L 的条件下的吸附动力学特征。结果如图 13 所示,拟合参数见表 1、表 2,CP-300 对 Pb²⁺ 的吸附量在前 5 min 极速上升,这是由于初期吸附剂存在丰富未反应的活性位点,而从 5 min 到 30 min 后,吸附速率逐渐降低,这是由于吸附剂的负电子位被逐渐占满,最终在 30 min 后,吸附效果趋于平衡,到达最终的最大吸附量 441 mg/g。



1— q_e ;2—准一级动力学模型;3—准二级动力学模型

图 13 CP-300 吸附 Pb²⁺ 吸附动力学吸附曲线

表 1 CP-300 吸附 Pb²⁺ 的吸附动力学参数

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型				准二级动力学模型			
	$q_{e,\text{exp}}$	$K_1/$ (min^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$	R^2	$K_2/(g \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}$	R^2	
100	441	0.4736	435.18	0.9952	0.0032	446.51	0.9983	

表 2 CP-300 吸附 Pb²⁺ 的颗粒内扩散模型参数

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	颗粒内扩散模型					
	$K_1/$ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R_1^2	$K_2/$ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R_2^2	$K_3/$ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R_3^2
100	14.22	0.9471	6.55	1	1.23	0.6729

由图 13 可知,准二级动力学拟合曲线的数据点紧密结合并环绕在拟合曲线周围。同时准二级动力学的回归系数 R^2 为 0.998 6,高于拟一级动力学的 R^2 。准二级动力学拟合的理论平衡吸附量与实验平衡吸附量非常接近,说明 CP-300 对 Pb²⁺ 的吸附符

合准二级动力学,由化学吸附主导。

采用颗粒内扩散模型进一步分析,由图 14 可知,吸附过程呈 3 个阶段:第 1 阶段,拥有最大的扩散速率常数 K_1 ,属于表面扩散阶段, Pb^{2+} 迅速迁移到 CP-300 的外表面,占据活性位点;第 2 阶段,扩散速率常数 K_2 显著降低,属于颗粒内扩散阶段, Pb^{2+} 逐渐渗透进 CP-300 的内部孔隙网络,表面活性点位的减少和已经吸附的 Pb^{2+} 所产生的静电排斥,吸附速率缓慢;第 3 阶段,扩散速率常数 K_3 最小,属于微孔扩散阶段,随着 CP-300 表面活性位点接近饱和,溶液中的 Pb^{2+} 浓度下降,吸附逐渐达到平衡。内扩散模型的拟合直线均未穿过原点,说明颗粒内扩散并不是控制吸附的唯一机制^[26]。

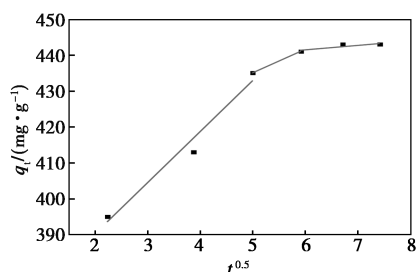
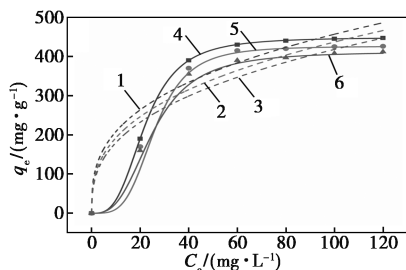


图 14 CP-300 吸附 Pb^{2+} 的颗粒内扩散模型

2.3.5 吸附等温线研究

图 15 中展示了在不同温度下 Pb^{2+} 的吸附等温线。吸附量随着 Pb^{2+} 初始浓度的升高而上升,但到 100 mg/L 之后,吸附量不变,在低浓度范围内表现出部分正相关。使用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,拟合参数见表 3,可以看出,Langmuir 模型的回归系数 R^2 高于 Freundlich 模型的 R^2 。这说明 Langmuir 模型可以更好的描述 CP-300 对 Pb^{2+} 的吸附行为,该材料更偏向于单分子层吸附^[27],同时材料表面具有均匀性。



1—25℃下的 Freundlich 模型;2—35℃下的 Freundlich 模型;
3—45℃下的 Freundlich 模型;4—25℃下的 Langmuir 模型;
5—35℃下的 Langmuir 模型;6—45℃下的 Langmuir 模型

图 15 CP-300 吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 模型

表 3 CP-300 吸附 Pb^{2+} 的吸附等温线拟合参数

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
298	448.3	5.47	0.9999	94.87	-0.3412	0.9161
308	426.2	3.39	0.8876	84.72	-0.3561	0.9044
318	412.0	7.43	0.9537	77.54	-0.3657	0.9094

2.3.6 吸附热力学研究

为探究 CP-300 对 Pb^{2+} 吸附过程的自发性及其热力学特征,在不同温度下利用 Gibbs 方程和 Van't-Hoff 方程对 CP-300 进行热力学研究。结果如图 16 和表 4 所示,在 3 个温度下, ΔG^0 始终为负值,说明 CP-300 对 Pb^{2+} 的吸附过程是自发进行。 ΔH^0 始终是负值,说明该吸附过程是放热反应,温度越低越有利于吸附进行。而当 ΔS^0 值始终为负值时,说明在吸附过程中 CP-300 表面是无序和随机性程度降低^[28]。

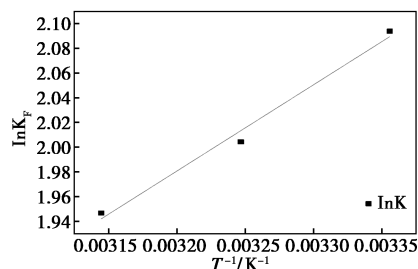


图 16 $\ln K_F$ 与 $1/T$ 的线性拟合

表 4 CP-300 吸附 Pb^{2+} 的热力学拟合参数

T/K	K_F	$\Delta G^0/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^0/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
298	8.1159	-5.7816		
308	7.4216	-5.1326	-5.8003	-2.0926
318	7.0068	-5.1472		

3 结论

(1) 材料合成与工艺优化:磷酸二氢钾的引入重构了煤矸石的惰性硅铝骨架。该吸附剂的最佳制备参数:磷酸二氢钾与煤矸石质量比为 2:1,煅烧温度为 300℃,煅烧时间为 2 h。

(2) 卓越的吸附效能:CP-300 对 Pb^{2+} 展现出优异的去除能力与极快的吸附速率。在 Pb^{2+} 初始浓度为 100 mg/L、吸附剂投加量为 0.1 g/L、pH=7 及体系温度为 298 K 的优选工况下,吸附过程在 30 min

内即可达到平衡;最大平衡吸附量为 441 mg/g。

(3) 吸附过程与热力学机制:CP-300 对 Pb^{2+} 的吸附行为契合准二级动力学方程与 Langmuir 等温线模型,表明该过程主要由单分子层化学吸附主导。热力学参数证实,该吸附过程具有自发、放热且熵减的特征,适当降低环境温度更有利于提升重金属的去除效率。

(4) 深层微观吸附机理:CP-300 高效的吸附能力源于磷酸根基团在硅铝骨架上的成功嫁接。这些富含孤对电子的磷酸基团提供了大量高活性的吸附位点,主要通过强烈的静电吸引,实现了对 Pb^{2+} 的高效捕获。

参考文献

- [1] Pan P, Fan J X, Wang X N, *et al.* Bio-orthogonal bacterial reactor for remission of heavy metal poisoning and ROS elimination[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(24): 1902500.
- [2] Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(1): 145–155.
- [3] Rahman T U, Roy H, Islam M R, *et al.* The advancement in membrane bioreactor (MBR) technology toward sustainable industrial wastewater management[J]. *Membranes*, 2023, 13(2): 181.
- [4] Saarela T, Lafdani E K, Laurén A, *et al.* Biochar as adsorbent in purification of clear-cut forest runoff water: Adsorption rate and adsorption capacity[J]. *Biochar*, 2020, 2(2): 227–237.
- [5] Yue Z, Guo X. Applications of coal-based carbon materials in adsorption[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1337: 142210.
- [6] 王向鹏, 郑云香, 宗丽娜, 等. EDTA 改性 P(AA-AMPS)/SA 耐水解水凝胶的制备及其对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(4): 727–733.
- [7] 耿庆, 赵银军, 莫莉萍, 等. KOH 改性餐厨沼渣生物炭对水中铅的吸附性能研究[J]. *南宁师范大学学报(自然科学版)*, 2026, 43(2): 1–16.
- [8] 车德勇, 陈瑶, 秦栩, 等. 铁锰改性生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附特性研究[J/OL]. *化工新型材料*, 1–13 [2026–03–22]. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006–3536.2026.08.007.
- [9] He R, Cao P, Chen Y, *et al.* Research and application of harmless disposal and landfill technology of coal gangue waste in shandong mining area[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2025, 2941(1): 012076.
- [10] Gao J, Lin Q, Yang T, *et al.* Preparation and characterization of ZSM-5 molecular sieve using coal gangue as a raw material via solvent-free method: Adsorption performance tests for heavy metal ions and methylene blue[J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 139741.
- [11] Zhang G, Wang M, Yang J, *et al.* Preparation of barium aluminosilicate based ceramics from bauxite, coal gangue and barite: physical properties, microstructure, and γ -ray shielding behavior[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 437: 136965.
- [12] Zhao W, Zhang H, Feng K, *et al.* Reconstruction of metal ions extracted from coal gangue to synthesize cost-effective adsorbent for highly efficient removal of pollutants[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2023, 18(11): e202300146.
- [13] Liu C, Rao F, Guo Y, *et al.* CO_2 capture using low silica X zeolite synthesized from low-grade coal gangue via a two-step activation method[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112074.
- [14] Medved I, Černý R. Surface diffusion in porous media: A critical review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(2/3): 405–422.
- [15] Gurav R, Bhatia S K, Choi T R, *et al.* Adsorptive removal of synthetic plastic components bisphenol-A and solvent black-3 dye from single and binary solutions using pristine pinecone biochar[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 134034.
- [16] Yin K, Wang J, Tian X, *et al.* Effect of biochar-derived dissolved organic matter on tetracycline sorption by KMnO_4 -modified biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145872.
- [17] Mei Y, Pang J, Wang X, *et al.* Coal gangue geopolymers as sustainable and cost-effective adsorbents for efficient removal of $\text{Cu}(\text{II})$ [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32: 103416.
- [18] Niu Y, Zhao S, Song B, *et al.* Self-reinforced aluminum phosphate framework/bismaleimide composites with double cross-linking hybrid structures[J]. *Materials & Design*, 2023, 233: 112260.
- [19] Patel N P, Srinivas M, Modi D, *et al.* Optimization of luminescence properties of Tb^{3+} -doped $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ phosphor synthesized by combustion method[J]. *Rare Metals*, 2018, 37(7): 587–593.
- [20] Liu H, Kaya H, Lin Y T, *et al.* Vibrational spectroscopy analysis of silica and silicate glass networks[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(4): 2355–2384.
- [21] Ohwada K. Infrared spectra of organic phosphates in the combination region of the C—O and P—O vibrations[J]. *Applied Spectroscopy*, 1968, 22(3): 209.
- [22] Behera A, Sahu S, Pahi S, *et al.* Flower-like polyaniline-modified yttrium phosphate nanocomposite: an effective adsorbent for $\text{Cr}(\text{VI})$ removal via adsorption-reduction mechanism[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2025, 27(20): 2500296.
- [23] Massiot P, Centeno M A, Carrizosa I, *et al.* Thermal evolution of sol-gel-obtained phosphosilicate solids (SiPO) [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2001, 292(1/3): 158–166.
- [24] Mao C, Sang H, Chen Y, *et al.* Layer-by-layer grafting synthesis of silicon-based zirconium organophosphate for the enhanced and selective adsorption of lanthanides [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108608.
- [25] Celerier H, Jouin J, Gharzouni A, *et al.* Relation between working properties and structural properties from ^{27}Al , ^{29}Si and ^{31}P NMR and XRD of acid-based geopolymers from 25 to 1000°C [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 228: 293–302.
- [26] Poudel M B, Awasthi G P, Kim H J. Novel insight into the adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ ions by MOF derived Co-Al layered double hydroxide@ hematite nanorods on 3D porous carbon nanofiber network[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129312.
- [27] Sahu S, Kar P, Bishoyi N, *et al.* Synthesis of polypyrrole-modified layered double hydroxides for efficient removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(10): 4357–4368.
- [28] Sahu S, Pahi S, Sahu J K, *et al.* Kendu (Diospyros melanoxylon Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(18): 22579–22592. ■