氨基和巯基双官能团修饰煤矸石对铅离子的吸附性能研究*

雷锐，董宪姝，樊玉萍，马晓敏

（太原理工大学 矿业工程学院， 山西 太原 030024）

摘要：煤炭开采和洗选过程中产生的固体废物煤矸石以及工业废水排放的Pb(Ⅱ)给生态系统和人类健康带来了巨大危害，研究Pb(Ⅱ)的高效去除方法和煤矸石的合理利用对生态环境保护具有重要意义。提出以煤矸石接枝3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)和3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)制备一种低成本氨基巯基双官能团改性煤矸石(CG-SHNH)复合材料。通过XRD、XRD-EDS、XFR、FTIR、SEM、Zeta电位等手段对吸附材料的物理和化学特性进行全面分析，发现复合材料在2 930 cm^{-1}和2 560 cm^{-1}处出现新的谱带，分别对应C—H和S—H拉伸振动，在3 367 cm^{-1}处出现了新的峰，为N—H键的吸收峰，说明CG-SHNH表面分布有丰富的氨基和巯基官能团。N_2吸附脱附分析结果表明，CG-SHNH平均孔径明显增加，从17.33 nm增加到24.54 nm。CG-SHNH对Pb(Ⅱ)的吸附性能研究结果表明，在CG-SHNH添加量为1 g/L、接触时间为20 h、温度为25 ℃，pH为6.6，Pb(Ⅱ)溶液初始浓度为600 mg/L时，CG-SHNH对Pb(Ⅱ)的吸附效果最佳，吸附容量为125 mg/g。吸附机理研究表明，CG-SHNH氨基和巯基双官能团对Pb(Ⅱ)螯合吸附能够协同促进，展现出优异的重金属离子吸附能力。

关键词：煤矸石；吸附剂；Pb(Ⅱ)；巯基；氨基

中图分类号：X751；TD849$^+$.5　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-2763(2025)02-0279-10

Study on the Adsorption Properties of Lead Ions in Coal Gangue Modified by Amino and Sulfhydryl Bifunctional Groups

LEI Rui, *DONG Xianshu*, *FAN Yuping*, *MA Xiaomin*

(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: The solid waste coal gangue produced in the process of coal mining and washing and the discharge of Pb(II) from industrial wastewater will bring great harm to the ecosystem and human health, and it is of great significance to study the efficient removal method of Pb(II) and the rational utilization of coal gangue for ecological and environmental protection. A low-cost aminothiol difunctional modified coal gangue (CG-SHNH) composite material was prepared by grafting 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) and 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) with coal gangue. The physical and chemical properties of the adsorbed materials were investigated by means of XRD, XRD-EDS, XFR, FTIR, SEM, Zeta potential, and so on. And it is found that new bands appeare at 2 930 cm^{-1} and 2 560 cm^{-1}, corresponding to C—H and S—H tensile vibrations, respectively, and a new peak appeares at 3 367 cm^{-1}, which is the absorption peak of N—H bonds, indicating that the surface of CG-SHNH is rich in amino and sulfhydryl functional groups. The results of N_2 adsorption-desorption analysis indicate that the average pore size of CG-SHNH increases significantly, from 17.33 nm to 24.54 nm. The study on the adsorption performance of CG-SHNH for Pb(Ⅱ) shows that the optimal adsorption capacity of CG-SHNH for Pb(Ⅱ) is 125 mg/g when the addition amount of CG-SHNH is 1 g/L, the contact time is 20 h, the temperature is 25 ℃, the pH is 6.6, and the initial concentration of Pb(Ⅱ) is 600 mg/L. The adsorption mechanism shows that CG-SHNH amino and sulfhydryl bifunctional groups can synergistically promote the chelation adsorption of Pb(Ⅱ), exhibiting excellent heavy metal ion adsorption ability.

Key words: Coal gangue, Adsorbent, Pb(Ⅱ), Sulfhydryl, Amino group

0 引言

煤矸石是煤炭采选过程中产生的固体废物，其大量堆积对工业生产和矿区的环境造成了严重的影响和负担[1]。我国煤矸石利用率仅为50%～60%[2]，堆积的煤矸石若不加以利用，会引起环境污染和资源浪费。因此，合理开发和利用煤矸石资源已成为我国亟待解决的问题。煤矸石中富含丰富的

* **收稿日期**：2024-04-26

作者简介：雷锐(1995—)，女，山西闻喜人，硕士研究生，主要从事煤炭固废煤矸石综合利用方面的研究。E-mail：leirui100@163.com

通信作者：董宪姝(1964—)，女，辽宁葫芦岛人，教授，博士生导师，主要从事煤炭洗选加工与综合利用研究。E-mail：dxshu520@163.com

硅铝酸盐矿物,经过化学改性后对重金属的吸附效果明显。因此煤矸石被视为有应用前景的废水处理吸附剂和土壤重金属污染修复剂。

近年来国内外在采用吸附法处理重金属废水污染方面的研究取得了很大进展[3-4]。现有研究表明,通过高温煅烧、生物炭、沸石分子筛等手段包覆改性煤矸石合成复合材料,可显著提升煤矸石的离子交换能力[5]、比表面积以及平均孔径,从而增强了煤矸石的活性[6],可制备为煤矸石基功能性复合材料,使其广泛应用于废水处理领域。煤矸石基功能性复合材料的应用不仅为解决我国固体废弃物堆存的环境污染问题提供了新思路,同时也将煤矸石转化为一种高效的吸附材料,用于去除废水中的污染物。铅及其可溶化合物均具有毒性,而含铅的废水对人类健康以及动植物的成长带来了显著的负面影响[7]。当重金属铅经由消化道被人体摄入后,会在体内形成一种称作"储存库"的聚集,随后会逐渐释放,通过血液循环传播至全身,并最终沉积在骨骼内,导致严重的积累性中毒现象[8-9]。

刘瑞等[10]的研究将壳聚糖接枝到改性煤基高岭土上制备 Pb(Ⅱ)吸附剂 CK-CTAC/CTS。在吸附温度为 25 ℃,溶液 pH 为 6,吸附时间为 100 min 的条件下,该吸附剂对 Pb(Ⅱ)的吸附容量可达到 195.37 mg/g。尚中博等通过运用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(3-Mercaptopropyltriethoxysilane,MPTMS)对煤矸石进行化学改性处理,成功制备出了一种经济效益高且成本低的巯基煤矸石(CG-SH)。巯基非常活跃,可以与重金属离子如 Pb(Ⅱ)形成稳定的化合物。研究结果表明,大量巯基(S—H)成功地引入到煤矸石表面,使 Pb(Ⅱ)的吸附量大大提升,最大吸附量为 332.8 mg/g。此外,煤矸石中含有大量的 SiO_2,能够接枝氨基基团制备功能化吸附材料。孙静静等[11]用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane,APTES)处理介孔二氧化硅,使氨基团接枝到其表面,该材料对 Pb(Ⅱ)具有选择的吸附特性,材料的吸附能力随着 APTES 含量的增加而提高。这些改进研究不仅增强了煤矸石的活性,还使其在废水处理领域的应用潜力得到显著提升。这一创新应用不仅为解决我国固体废弃物的环境污染问题提供了新思路,同时也使煤矸石转化为一种高效的吸附材料,展现出良好的环保价值与实用价值。

本研究以煤矸石(CG)为原料,在酸化除杂预处理后,APTES 及 MPTMS 分别和煤矸石反应得到氨基和巯基双官能团修饰煤矸石(CG-SHNH)的复合吸附材料。本研究制备的煤矸石功能材料能有效地吸收多种污染物,具有很好的吸附能力,又可进行分离回收及再生利用。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

本试验原料为煤矸石(CG),试验过程中所用的主要试剂包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES,国药试剂)及 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS,国药试剂)、乙醇(C_2H_5OH,国药试剂)、甲醇(CH_3OH,国药试剂)、水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$,国药试剂)、甲苯($C_6H_5CH_3$,国药试剂)等,均为分析纯。所用的试验仪器有集热式恒温加热磁力搅拌器、中速离心机、高速离心机、电感耦合等离子体(ICP-MS)、扫描电子显微镜、全自动比表面及孔隙度分析仪、X 射线衍射仪、Zeta 电位分析仪等。

1.2 样品制备

(1) 对煤矸石进行研磨、筛分,取大约 200 目粒度的煤矸石进行干燥处理。

(2) 将 5 g 煤矸石与 40 mL 浓度为 20%的硫酸溶液混合。

(3) 使用去离子水多次清洗离心管中的固体颗粒,直至洗涤至固体颗粒的 pH 达到中性状态。并在 55 ℃的条件下进行烘干。

(4) 将干燥完成的 CG 放入浓度为 18.5%的 200 mL 盐酸溶液中,在水浴锅 30 ℃环境中进行 12 h 的加热回流。

(5) 随后取 5 g 经过两次酸处理的 CG,分散在 80 ℃的硫酸和水混合溶液中(体积比 1∶1,50 mL),并在持续搅拌的同时加入 15 mL 高锰酸钾溶液。完成氧化后,使用去离子水清洗经过氧化的煤矸石,直到其 pH 恢复至中性。最后,将样品放入真空干燥器中,并在 60 ℃环境中进行干燥。

(6) 采用冷凝回流方法制备氨基和巯基双官能化煤矸石复合吸附材料。在制备 CG-SH 时,将处理后的 4 g CG 加入含有 40 mL 甲醇的 100 mL 圆底烧瓶中回流 30 min,加入 4 mL $N_2H_4 \cdot H_2O$ 后回流 2 h。最后加入 3.77 mL MPTMS 溶液,水浴锅 69.6 ℃环境中继续回流 12 h,然后用甲醇和去离子水洗涤至 pH 为中性。制备的样品在 60 ℃下烘干,并在使用前保存在干燥器中。

(7) 将接枝成功的巯基煤矸石(CG-SH)悬浮在 20 mL 甲苯中,并加入 4.11 mL 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)。水浴锅 71.39 ℃环境下混合物冷凝回流 54 h,对悬浮液进行过滤,分别用过量的

甲苯和乙醇对固体悬浮物进行洗涤。

(8) 样品置于真空干燥器中,并在 60 ℃的条件下进行干燥处理。最终制备出具有氨基和巯基双官能团的煤矸石(CG-SHNH)复合吸附材料。

1.3 表征方法

利用 Malvern Mastersizer 3000(XRD),对 CG 材料的粒度分布进行详细分析,以准确描绘出材料的粒度特征。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对 CG 及其 CG 表面成功接枝的产物进行表征。用扫描电子显微镜(SEM)对煤矸石粉末及其改性后的煤矸石粉末进行微观结构的采集。继续进行能量色散 X 射线光谱(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy,EDS)点扫描,即获得样品元素组成信息。采用单四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)精确测量模拟废水溶液中的 Pb(Ⅱ)浓度。

1.4 吸附试验

采用水体批量吸附试验进行 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附性能研究。将吸附剂 CG-SHNH 放入模拟 Pb(Ⅱ)废水溶液中,溶液 pH 调整至 7,振荡速度为 180 r/min,温度 25 ℃,持续吸附 20 h。试验完成后,通过过滤稀释上清液,随后运用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术,测定 Pb(Ⅱ)浓度。此外,通过使用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调整溶液的 pH(范围为 1~7),研究不同 pH 对 Pb(Ⅱ)的吸附效果。调整 Pb(Ⅱ)初始浓度进一步探究了 CG-SHNH对 Pb(Ⅱ)的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 氨基和巯基双官能修饰煤矸石的特性

2.1.1 XRD 分析

煤矸石的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知,煤矸石中高岭石为主要矿物。同时,伊利石、蒙脱石和石英等矿物成分的含量相对较低[12]。

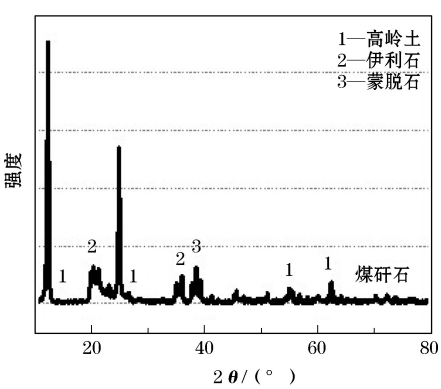


图 1 煤矸石的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of coal gangue

2.1.2 XRF 分析

表 1 为煤矸石改性前后的 XRF 分析。由 CG、CG-SH 及 CG-SHNH 中的主要化合物的含量(以氧化物的形式计算)可知,元素硫的含量增加了约 2.5 倍,表明在改性过程中巯基已成功地引入 CG 中。Al、K 和 Fe 的损失可能归因于酸化过程[13]。

表 1 煤矸石及两种改性煤矸石的 XRF 分析

Table 1 XRF analysis of coal gangue and two modified coal gangues %

材料类别	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	Fe_2O_3
CG	50.49	42.09	5.22	0.172	0.545
CG-SH	44.97	39.00	13.03	0.142	0.450
CG-SHNH	43.48	35.69	14.83	0.112	0.413

2.1.3 FTIR 分析

煤矸石及两种改性煤矸石的 FTIR 图谱见图 2。

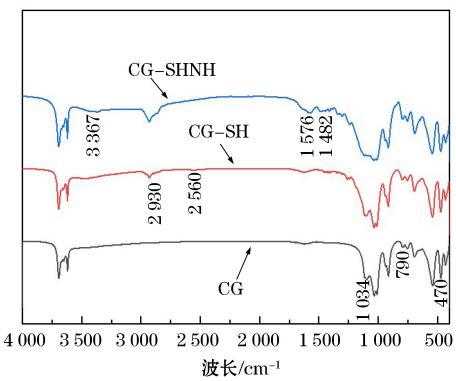


图 2 CG、CG-SH、CG-SHNH 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR profiles of CG, CG-SH, CG-SHNH

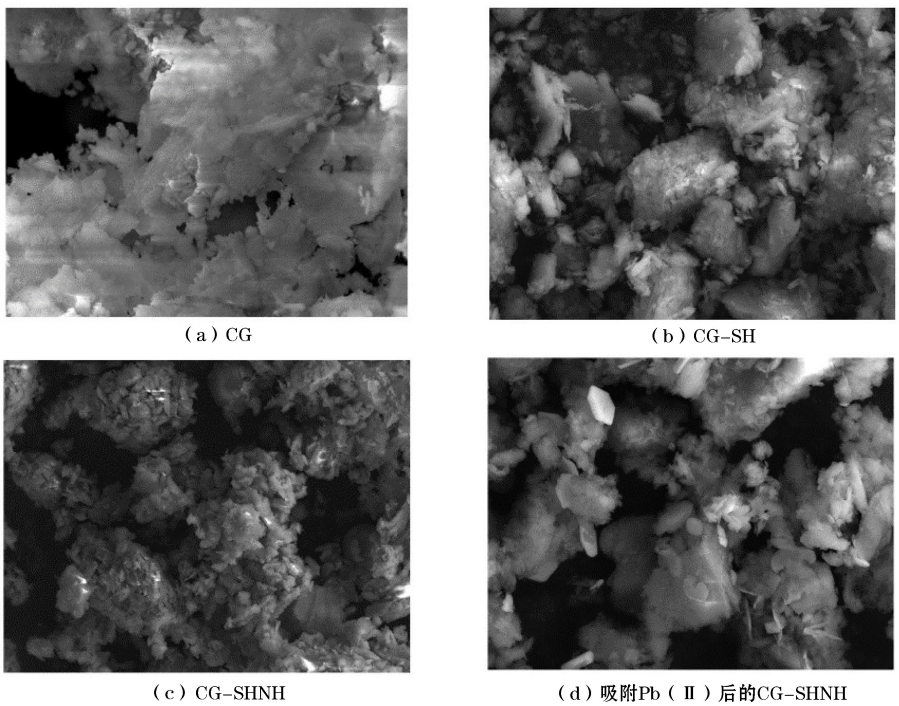
由图 2 可知,CG 在 790 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处各有一个吸收峰[14],对应 Si—O—Si 的对称伸缩振动;在 1 034 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—O 振动峰的特点,对应 Si—O—Si 的不对称伸缩振动。CG-SH 与 CG 对比,在 2 930 cm^{-1} 和 2 560 cm^{-1} 处出现新的谱带,分别对应 C—H 和 S—H 拉伸振动,且 CG-SH 中的 S 主要以 S—H 的形式存在。证实了 MPTMS 已成功地修饰在 CG 上。此外,CG 和 CG-SH 在 3 703 cm^{-1}、3 624 cm^{-1}、3 439 cm^{-1} 和 1 632 cm^{-1} 处都具有谱带,归因于 Si—OH 和 H_2O 的振动。当 APTES 接枝到 CG 后,CG-SHNH 的红外谱图中出现上述同样的吸收峰,CG-SHNH 与 CG 及 CG-SH 相比,1 450 cm^{-1} 到 1 600 cm^{-1} 吸收峰分别对应 O—C—O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,对应于氨基,在 3 367 cm^{-1} 处出现了新的峰[15],为 N—H 键的吸

收峰。结果表明 APTES 成功接枝到了 CG 上。

2.1.4 SEM 形貌分析图

图 3(a)和图 3(b)为 CG 和 CG-SH 的表面形态。CG 明显呈现片状,并且略显光滑,孔隙结构并不明显。与 CG 相比,CG-SH 表面相对粗糙,这是因为氧化剂 K_2MnO_4 和 H_2SO_4 的氧化以及改性过程中 N_2H_4 的加入。

图 3(c)为 CG-SHNH 的表面形态,与图 3(a)和图 3(b)相比,在保持原有形貌同时,CG-SHNH 的表面明显粗糙,其外表面被一层氨丙基硅烷膜包覆[16],与氨基功能化材料的形态一致,晶体颗粒会发生团聚,形成了块状的晶体,颗粒接枝良好且相对分散均匀,也为 Pb(Ⅱ)提供更多的吸附位点,从而提高 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附能力。图 3(d)为对 Pb(Ⅱ)吸附完成后的 CG-SHNH,CG-SHNH吸附了很多不规则多边形的片状物体,同时通过 SEM-EDS 的观察,不规则多边形的片状物体为 Pb(Ⅱ),表明 CG-SHNH 已吸附上 Pb(Ⅱ)。



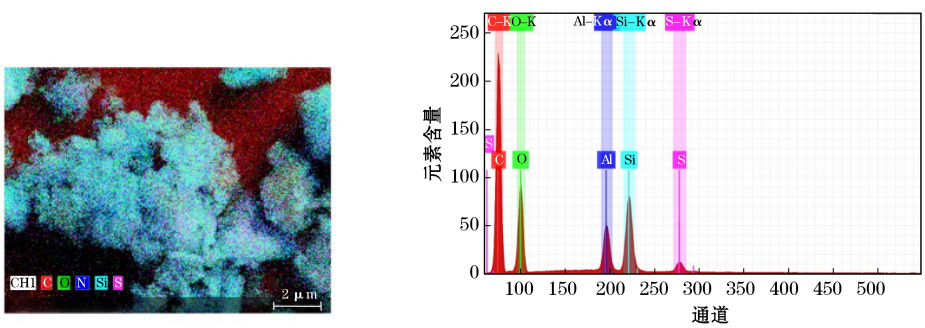
(a) CG (b) CG-SH (c) CG-SHNH (d) 吸附Pb(Ⅱ)后的CG-SHNH

图 3 CG、CG-SH、CG-SHNH、CG-SHNH 吸附 Pb(Ⅱ)后的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CG, CG-SH, CG-SHNH, CG-SHNH after adsorption of Pb(Ⅱ)

2.1.5 SEM-EDS 分析

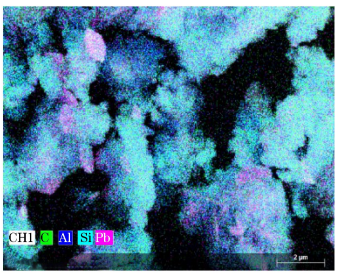
图 4 为 CG-SHNH 未吸附 Pb(Ⅱ)的 SEM-EDS,样品中未观察到 Pb(Ⅱ)。图 5 为 CG-SHNH 吸附完 Pb(Ⅱ)的样品,从图中观察到样品中有 O、Al、Si、Pb 4 种元素,并且明显观察到 Pb(Ⅱ)的信号[17],表明 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的有效吸附。



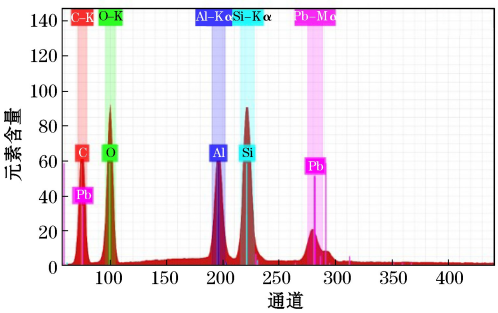
(a) CG-SHNH的元素分布 (b) CG-SHNH的EDS能谱

图 4 CG-SHNH 的 SEM 和 SEM-EDS

Fig.4 SEM and SEM-EDS of CG-SHNH



(a) 吸附Pb(Ⅱ)后CG-SHNH的元素分布



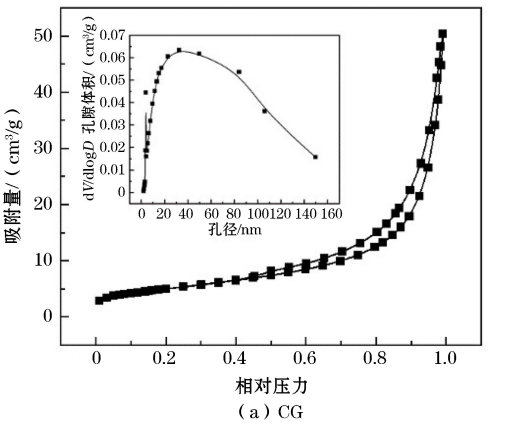
(b) 吸附Pb(Ⅱ)后CG-SHNH的EDS能谱

图 5 Pb(Ⅱ)吸附后 CG-SHNH 的 SEM 和 SEM-EDS

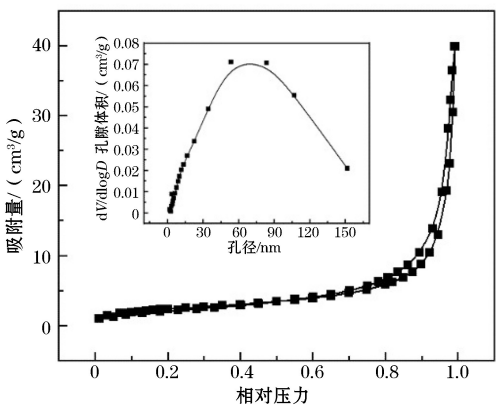
Fig.5 SEM and SEM-EDS of CG-SHNH after Pb(Ⅱ) adsorption

2.1.6 N_2 吸附-脱附分析

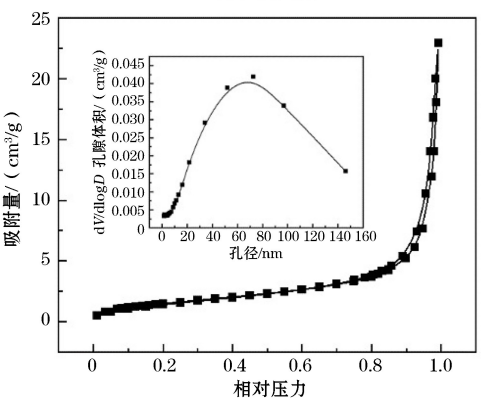
图 6 为 CG、CG-SH 和 CG-SHNH 的氮气吸附—脱附等温线及其孔径分布,三种吸附剂的孔隙结构分析结果见表 2。从图 6 可以观察到三种吸附剂均呈现出 IV 型吸附等温线的特征。在较低的相对压力下,吸附曲线表现为温和上升,表明此阶段主要发生的是单层吸附。随着相对压力的提升,吸附量显著增加,表明发生了多层吸附。孔隙结构主要分布在介孔区域(2～50 nm),孔径集中在 2～50 nm 之间,说明了样品具有显著的介孔结构特点。CG-SHNH 孔径介于 2～50 nm 之间的数量明显多于 CG-SH 及 CG,CG-SH 及 CG-SHNH 的比表面积和总孔容积较 CG 有明显减小,而平均孔径增加明显。CG 经过 2 次接枝后,CG 的比表面积从 17.97 $m^2 \cdot g^{-1}$ 降至 8.70 $m^2 \cdot g^{-1}$ 再到 5.78 $m^2 \cdot g^{-1}$,孔体积也有所减小。但是,接枝后的 2 种 CG 产物的平均孔径都有明显增大。CG 的平均孔径从 17.33 nm 增加到 24.54 nm。在孔隙内部,由于烷基链的填充占据了空间,此外,在氨基接枝的阶段,硅醇基团间可能发生聚合反应,这一过程将导致微孔隙的堵塞及位阻效应的形成,造成了比表面积、孔径和孔体积的减少。小孔隙的阻塞使得 CG-SHNH 的平均孔径增大。虽然 CG-SHNH 的比表面积较小,但是其对 Pb(Ⅱ)的吸附量反而更高,这表明在此过程中,化学吸附起着主导作用[18]。



(a) CG



(b) CG-SH



(c) CG-SHNH

图 6 CG、CG-SH、CG-SHNH 的吸附-脱附等温曲线以及孔径分布

Fig.6 Isothermal curves of adsorption and desorption of CG, CG-SH, CG-SHNH and pore size distribution

2.1.7 Zeta 电位分析

在溶液中,细粒物质的电动性质对于阐释固体颗粒表面吸附机制具有显著重要性。CG、CG-SH 和 CG-SHNH 的 Zeta 电位分别为 −6.755 mV、−45.45 mV 和 −19.05 mV。巯基能够赋予颗粒表面正电荷的官能团,氨基能够赋予颗粒表面负电荷的官能团。根据斯特恩双电层模型,在矿物-溶液界面上,当矿物表面经过氨基改性处理后,由于氨基

团的引入,会形成一个电离层。这个过程导致矿物表面带有正电荷 CG,对比经过 MPTMS 和 APTES 处理的 CG,具有较高的电位值,这表明 CG 表面通过巯基和氨基的修饰,成功地接枝了大量的巯基和氨基。结合对 Pb(Ⅱ)的吸附量的分析,说明 CG 表面巯基和氨基的接枝率是决定其吸附效能的关键。

表 2 CG、CG-SH、CG-SHNH 的孔隙结构分析结果

Table 2 Pore structure analysis results of CG,CG-SH,CG-SHNH

吸附剂类型	比表面积/(m^2/g)	总孔容积/(cm^2/g)	平均孔径/nm
CG	17.97	0.077 9	17.33
CG-SH	8.70	0.062 0	28.33
CG-SHNH	5.78	0.035 0	24.54

2.2 CG-SHNH 去除水中 Pb(Ⅱ)影响因素的研究

2.2.1 添加量

图 7 为 CG、CG-SH、CG-SHNH 的添加量对吸附效果的影响曲线。由图 7 可知,CG 对 Pb(Ⅱ)的吸附率伴随着添加量的增加而缓慢上升,该曲线的斜率较小,表明添加量的增加对铅的吸附效率影响较小。CG-SH 的吸附率高于 CG,且随着添加量的增加,吸附率提高的速度也比 CG 快。CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)溶液的吸附率随添加量的增加逐渐升高,吸附率从 13.6% 提升至 81.68%,相较于 CG 和 CG-SH 吸附效率更高。当 CG-SHNH 的添加量从 0.2 g/L(0.01 g,溶液 50 mL)提升至 1 g/L(0.05 g,溶液 50 mL)时,Pb(Ⅱ)吸附率不断升高,因为溶液中 Pb(Ⅱ)的浓度一定,CG-SHNH 添加量的增加使表面活性位点的数量增加,可供 Pb(Ⅱ)吸附的表面扩大,使得 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附更加充分。当添加量超过 1 g/L 时,CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附已经趋于饱和,溶液中过量的吸附剂 CG-SHNH 未充分利用,因此确定 1 g/L 为最佳吸附剂添加量。

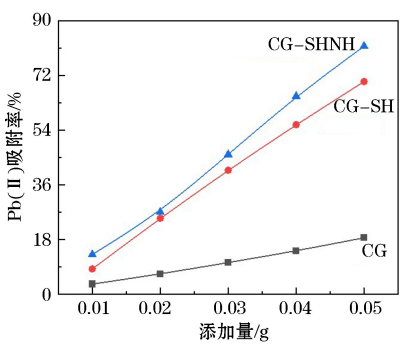


图 7 吸附剂添加量对吸附率的影响

Fig.7 Effect of absorbent dosage on the adsorption rate

2.2.2 接触时间

图 8 为吸附率随接触时间的变化曲线。图 8 表明,随着接触时间的增加,CG 吸附铅的效率逐渐上升,但整体上升幅度不大。CG-SH 在接触的初始阶段,因大量未占用的—SH 官能团与金属阳离子的相互作用非常强烈,其吸附效率快速上升,达到 60%后上升幅度减缓,总体明显高于 CG 的吸附率。CG-SHNH 吸附效率最好,CG-SHNH 对Pb(Ⅱ)的吸附随时间的延长分为三个阶段:快速吸附阶段、慢速吸附阶段和平衡阶段。在吸附反应初期的 0～30 min,CG-SHNH 的 Pb(Ⅱ)吸附量迅速上升至 56.6 mg/g,此阶段主要是 CG-SHNH 表面的氨基、羟基对 Pb(Ⅱ)的化学吸附,是快速吸附阶段[19];在吸附反应的 30～600 min 内,吸附速度放缓,此阶段物理吸附和化学吸附共同作用,是慢速吸附阶段;在吸附反应的 600～2 000 min 内,吸附剂对 Pb(Ⅱ)的物理吸附作用和化学吸附作用均达到平衡,吸附量趋于稳定,是吸附平衡阶段。在 20 h 时,吸附率达到 81.6%,并在此后基本保持稳定,表明已达到吸附平衡状态。因此,最佳接触时间为 20 h。

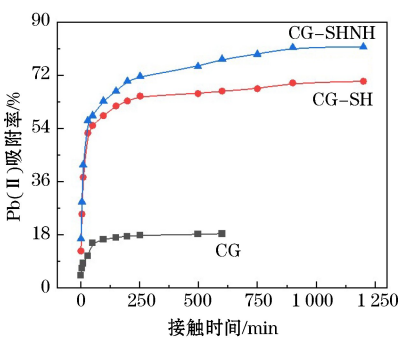


图 8 接触时间对吸附性能的影响

Fig.8 Effect of contact time on adsorption performance

2.2.3 初始 pH

图 9 为吸附溶液初始 pH 对吸附性能的影响曲线。从图 9 可以看出,在不同的溶液初始 pH 条件下,CG-SHNH 的吸附效率均高于 CG 和 CG-SH。CG-SHNH 的 Pb(Ⅱ)吸附量随溶液初始 pH 的升高而增大。吸附量的增大是因为酸性条件下溶液中 H^+ 会与重金属在其表面上的吸附产生竞争,但随着 pH 的升高,H^+ 浓度逐渐降低[20],竞争吸附逐渐减弱。但吸附量提高幅度有限,是因为氨基与Pb(Ⅱ)的吸附过程是化学吸附,吸附过程受 pH 变化的影响较小。由此可见,CG-SHNH 不仅对Pb(Ⅱ)的吸附量有很大的提升,还在较宽的 pH 范围内保持较高的吸附量,这种特性使 CG-SHNH 对重金属废水的处理方面具备

优势。后续试验中铅溶液的 pH 均控制在 6.6。

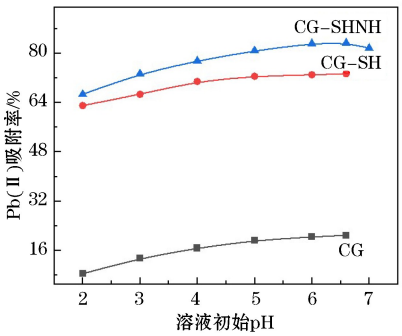


图 9 吸附溶液初始 pH 对吸附性能的影响

Fig.9 Effect of initial pH of adsorption solution on adsorption performance

由图 10 可知,在不同的初始浓度下,CG-SHNH 的吸附性能始终优于 CG 和 CG-SH。随着 Pb(Ⅱ)溶液的初始质量浓度从 50 mg/L 提升至 600 mg/L,CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附容量从 49 mg/g 提升至 125 mg/g。当质量浓度超过 120 mg/L 后,吸附容量基本不变。说明 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附逐渐达到饱和状态,达到最大吸附容量。

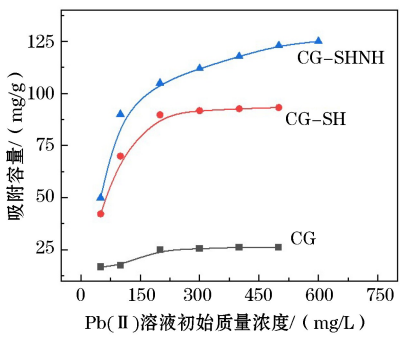


图 10 Pb(Ⅱ)溶液初始质量浓度对吸附性能的影响

Fig.10 Effect of initial mass concentration of Pb(Ⅱ) solution on adsorption performance

综合分析表明,吸附剂对重金属离子的去除效率受多重因素控制,包括了吸附剂的添加量、与重金属离子的接触时长、溶液的初始 pH 及离子的初始质量浓度等变量。各影响因素条件下,CG-SHNH 均表现了更优的吸附性能。试验条件中,当 CG-SHNH 吸附剂的添加量为 1 g/L,接触时间设定为 20 h,溶液初始 pH 为 6.6,温度控制在 25 ℃时,CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)离子的吸附性能最佳,其最大吸附容量达到了 125 mg/g。

2.3 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)吸附行为研究

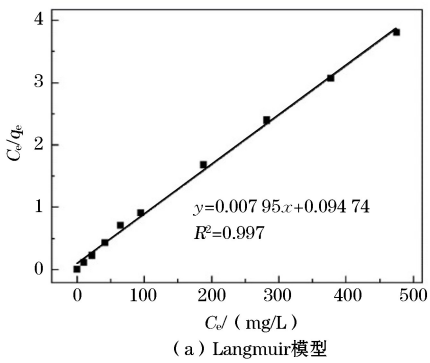
2.3.1 吸附等温线

为了研究特定温度[21]下 Pb(Ⅱ)离子在 CG-SHNH 吸附剂上的平衡吸附量与溶液中浓度的相关性,本研究应用了 Langmuir 和 Freundlich 两个等温吸附模型对试验数据进行分析(见图 11)。在室温条件下(25 ℃),应用浓度为 1 g/L 的 CG-SHNH 复合吸附材料,对浓度在 50 ~ 600 mg/L 之间的 Pb(Ⅱ)溶液进行了吸附研究。

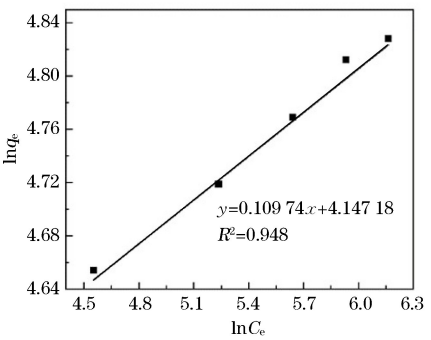
Langmuir 模型:$\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{q_m}C_e+\frac{1}{K_L q_m}q_e=\frac{Q_m b C_e}{1+b C_e}$;

Freundlich 模型:$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln C_e\ q_e=K_F C_e^n$。

式中:q_e为平衡时的吸附容量,mg/g;C_e表示溶液中未吸附的 Pb(Ⅱ)浓度,mg/L;q_m表示最大 Pb(Ⅱ)吸附容量,mg/g;b 是朗缪尔常数;K_F是吸附容量常数,L/g;n 是吸附强度常数。



(a) Langmuir模型



(b) Freundlich模型

图 11 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附行为在 Langmuir 和 Freundlich 模型下的拟合参数

Fig.11 Fitting parameters of CG-SHNH adsorption behavior of Pb(Ⅱ) under Langmuir and Freundlich models

表 3 为两个模型的拟合参数取值,线性相关系数 R^2 分别是 0.997 和 0.948。试验结果表明,Langmuir 等温模型的 q_m值 125.79 mg/g 与实际试验 Pb(Ⅱ)吸附量 q_e值 125 mg/g 接近,说明 Pb(Ⅱ)的吸附以单层吸附为主。

表 3 Langmuir 与 Freundlich 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir model and Freundlich model

模型	q_m/(mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
Langmuir	125.79	0.084	0.997
模型	q_e(mg/g)	K_2	R^2
Freundlich	74.731	12.33	0.948

2.3.2 吸附动力学

为了说明 CG-SHNH 对水体中 Pb(Ⅱ)的吸附机制[22],在本研究中,运用了一级和二级动力学方程进行线性拟合,拟合参数取值见表 4,拟合结果见图 12。依据表 4 所示数据,二级动力学模型展现出的相关系数显著高于一级动力学模型。这表明准二级动力学模型能够较为准确地描述 CG-SHNH 对 Pb(Ⅱ)的吸附过程。结果显示,该吸附过程主要是通过化学吸附机制进行,而物理吸附作用则起辅助作用。

表 4 准一级动力学、准二级动力学拟合参数

Table 4 Fitting parameters for quasi-first-order kinetics and quasi-second-order kinetics

动力学	q_e/(mg/g)	K_1	R^2
准一级	83.87	0.001 17	0.895
动力学	q_e/(mg/g)	K_2	R^2
准二级	111.11	0.000 2	0.999

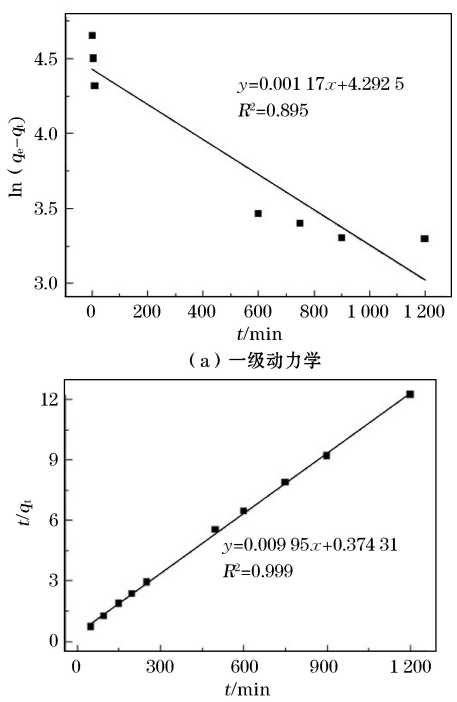


图 12 CG-SHNH 吸附 Pb(Ⅱ)准一级和二级动力学拟合参数

Fig 12 Quasi-primary and second-order kinetic fitting parameters for CG-SHNH adsorption Pb(Ⅱ)

2.3.3 吸附机理初步分析

CG-SH 和 CG-SHNH 的 Zeta 电位分别为 −6.755、−45.45 和 −19.05 mV,氨基显正电性,CG、巯基显负电性,此外,CG 表面富含活性羟基等基团,通过离子交换作用及与 Pb(Ⅱ)之间的 Si—O 键相互作用,促成了以化学吸附为主导的过程,进而大幅增强了对 Pb(Ⅱ)的吸附效果。吸附过程的机理见图 13。

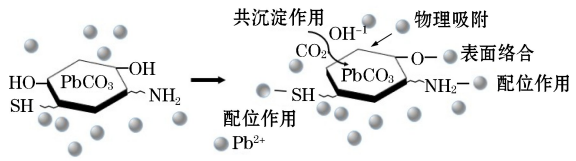


图 13 氨基以及巯基修饰后的煤矸石对 Pb(Ⅱ)的吸附机制

Fig.13 Adsorption mechanism of Pb(Ⅱ) by amino and sulfhydryl-modified coal gangue

3 结论

(1) 利用 XRD、XRF、FTIR、氮气吸附解吸和孔径及 Zeta 电位等手段对 CG-SHNH 吸附材料的物理和化学特性进行分析,结果表明 CG 表面已经成功地接枝了氨基和巯基。

(2) 对 CG-SHNH 复合材料在模拟含 Pb(Ⅱ)废水中吸附特性进行了深入研究。在 25 ℃室温条件下,当溶液 pH 为 6.6,且初始 Pb(Ⅱ)浓度为 600 mg/L 时,该材料在 20 h 内达到接近平衡的吸附状态,其吸附效率和容量均显著高于 CG 和 CG-SH 吸附剂。APTES 中的氨基和 MPTMS 中的巯基元素对 Pb(Ⅱ)的吸附呈现显著的协同效应,大幅提升了复合材料的吸附效果。

(3) 准二级动力学模型更好地描述了 CG-SHNH 吸附铅离子的吸附容量和吸附时间的关系,显示出了以化学吸附为主导的特性。此外,在吸附等温线的研究中,吸附结果更贴近 Langmuir 吸附模型,说明 CG-SHNH 材料的吸附主要为单分子层吸附。

参考文献(References):

[1] 杨科,魏祯,赵新元,等.黄河流域煤电基地固废井下绿色充填开采理论与技术[J].煤炭学报,2021,46(增刊 2):925-935.
YANG Ke, WEI Zhen, ZHAO Xinyuan, et al. Theory and technology of green filling of solid waste in underground mine at coal power base of Yellow River Basin[J]. Journal of China Coal Society,2021,46(Suppl.2):925-935.

[2] 李贞,王俊章,申丽明,等.煤矸石物化成分对其资源化利用的影响[J].洁净煤技术,2020,26(6):34-44.
LI Zhen, WANG Junzhang, SHEN Liming, et al. Influence of the physical and chemical composition of coal gangue on its resource utilization[J].Clean Coal Technology,2020,26(6):34-44.

[3] ZHOU Chengyu, LI Benhui, LI Yifan, et al. A review of graphene oxide-based adsorbents for removing lead ions in water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(1):111839.

[4] ZHANG A J, LIU J, YANG Y, et al. Experimental and theoretical studies on the adsorption performance of lead by thermal pre-activation and phosphate modified kaolin sorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451:138762.

[5] ZHANG Guoyang, YANG Zhichao, TENG Qing, et al. Adsorption of Pb(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) by magnetic beads loaded with xanthan gum[J]. Environmental Science and Pollution Research International,2023,30(12):33624-33635.

[6] 牛三鑫,谢晓康,王正,等.壳聚糖包覆高岭土对刚果红吸附性能研究[J].应用化工,2020,49(5):1156-1159.
NIU Sanxin, XIE Xiaokang, WANG Zheng, et al. Study on adsorption of Congo red by chitosan coated Kaolin [J]. Applied Chemical Industry,2020,49(5):1156-1159.

[7] MAHYOOB W, ALAKAYLEH Z, ABU HAJAR H A, et al. A novel co-processed olive tree leaves biomass for lead adsorption from contaminated water [J]. Journal of Contaminant Hydrology,2022,248:104025.

[8] FU Q P, LOU J, SHI D H, et al. Adsorption and removal mechanism of Pb(Ⅱ) by oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2022,19(7):2883-2890.

[9] 魏渤函,薛志远,杨裕东,等.钨渣吸附剂的制备及其对含铅废水的吸附(英文)[J].Journal of Central South University, 2023,30(6):1841-1855.
WEI Bohan, XUE Zhiyuan, YANG Yudong, et al. Preparation of tungsten slag-bentonite particle adsorbent and its adsorption performance for lead ion from wastewater[J]. Journal of Central South University, 2023, 30(6): 1841-1855.

[10] 刘瑞,樊玉萍,郭睿凤,等.煤系高岭石复合材料的制备及其吸附性能的研究[J/OL].煤炭科学技术:1-13[2024-03-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20231214.1108.003.html.
LIU Rui, FAN Yuping, GUO Ruifeng, et al.Preparation of coal kaolinite composites and study of adsorption properties [J/OL]. Coal Science and Technology: 1-13[2024-03-15]. http:// kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20231214.1108.003.html.

[11] 孙静静,许利剑,李文,等.APTES改性介孔二氧化硅的制备及其对重金属离子的吸附[J].湖南工业大学学报,2013,27(2):16-20.
SUN Jingjing, XU Lijian, LI Wen, et al. APTES-modified mesoporous silica preparation and its adsorption on heavy metal ions[J].Journal of Hunan University of Technology, 2013,27(2):16-20.

[12] 刘柏君,姚素玲,董宪姝,等.氨基修饰的煤矸石的制备及其对Pb(Ⅱ)的吸附研究[J/OL].矿产综合利用:1-14[2024-03-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231116.0919.004.html.
LIU Bojun, YAO Suling, DONG Xianshu, et al. Preparation of amino modified coal gangue and its adsorption of Pb(Ⅱ) [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources: 1-14 [2024-03-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231116.0919.004.html.

[13] 尚中博,张力文,魏琪琦,等.巯基改性煤矸石的制备及其对汞、镉、铅去除效果的研究[C]//河南省化学会.河南省化学会2018年学术年会摘要集.新乡:河南大学化学化工学院,2018.
SHANG Zhongbo, ZHANG Liwen, WEI Qiqi, et al. Preparation of sulfhydryl modified coal gangue and its removal effect on mercury, cadmium and lead[C]// Henan Chemical Society. Summary Collection of 2018 Annual Meeting of Henan Chemical Society. Xinxiang: College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, 2018.

[14] 李阳,娄飞健,隋鑫,等.氨基功能化气相二氧化硅材料的制备及其吸附二氧化碳性能研究[J].无机盐工业,2024,56(2):38-43.
LI Yang, LOU Feijian, SUI Xin, et al. Preparation of amine-functionalized fumed SiO_2 materials and their performance for CO_2 adsorption[J]. Inorganic Chemicals Industry,2024,56(2):38-43.

[15] 雷超,许维星,曾运航,等.硅烷改性胶原纤维/聚氯乙烯复合材料的界面相容性及其高弹抗蠕变性研究[J].复合材料学报,2024,41(6):2923-2934.
LEI Chao, XU Weixing, ZENG Yunhang, et al. Study on interfacial compatibility and resilient creep resistance of silane-modified collagen fiber/polyvinyl chloride composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2024,41(6):2923-2934.

[16] 许建捷,田琦,葛启隆,等.氨基和巯基功能化合成的X分子筛高效去除Pb(Ⅱ)[J].工业水处理,2021,41(3):83-87+92.
XU Jianjie, TIAN Qi, GE Qilong, et al. Highly efficient removal of Pb(Ⅱ) by amine-functionalized and thiol-functionalized synthetic X molecular sieve [J]. Industrial Water Treatment,2021,41(3):83-87+92.

[17] GUO Z, CHU T. Efficient sorption of Mo(Ⅵ) from a synthetic solution of uranium and several fission elements on 8-quinolinol grafted silica[J]. Separation and Purification Technology,2023,308:122967.

[18] 狄军贞,曹洋,赵文琦.巯基改性褐煤的制备及其对Fe^{2+}、Mn^{2+}的吸附特性研究[J].煤炭科学技术,2023,51(3):261-270.
DI Junzhen, CAO Yang, ZHAO Wenqi. Reparation of mercapto modified lignite and its adsorption characteristics for Fe^{2+}, Mn^{2+} [J].Coal Science and Technology,2023,51(3):261-270.

[19] ANIRUDHAN T S, SUCHITHRA P S. Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Sciences (China),2009,21(7):884-891.

[20] 王凤林,袁玉,张遂安,等.不同含水及负压条件下煤层气等温吸附解吸规律[J].煤炭科学技术,2019,47(6):158-163.
WANG Fenglin, YUAN Yu, ZHANG Suian, et al. Isothermal adsorption and desorption of coalbed methane under different water saturation and negative pressure[J]. Coal Science and Technology,2019,47(6):158-163.

[21] MALAMIS S, KATSOU E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013 (252/253):428-461.

[22] 熊茹婷,张志恒,林海英,等.巯基改性壳聚糖复合材料的制备及其用于高容量去除水中 Hg(Ⅱ)[J].环境工程学报,2023,17(3):761-773.
XIONG Ruting, ZHANG Zhiheng, LIN Haiying, et al. A facile synthesis of thiol-modified chitosan composite for high-capacity capture of mercury from aqueous solution[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2023,17(3):761-773.