

赵丽,高剑,张庆,等.改性煤矸石除氟剂制备及其对氟化物的吸附规律研究[J].环境科学与技术,2024,47(8):1-9. Zhao Li, Gao Jian, Zhang Qing, et al. Study on the preparation of modified coal gangue fluoride adsorbent and its adsorption laws for fluoride[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(8): 1-9.

改性煤矸石除氟剂制备及其对氟化物的吸附规律研究

赵丽^{1,2}, 高剑¹, 张庆^{1,2*}, 魏伦行^{1,2},
邢明飞^{1,2}, 孔伟芳¹, 朱开鹏²

(1.河南理工大学资源环境学院,河南 焦作 454000;

2.陕西省煤矿水害防治技术重点实验室,陕西 西安 710077)

摘要:中国地下水和矿井水氟化物含量超标问题较为显著,浓度通常在1~10 mg/L,严重限制了其利用途径,提高了水处理成本。由于煤矸石中含有较丰富的氧化铝,可通过改性提升其吸附除氟能力。该文以高硅、铝煤矸石为原料,负载氯化锌以高温焙烧制备改性煤矸石,结合SEM、XRF、有机元素表征分析及低温液氮吸附分析,通过单因素实验确定煤矸石的最佳改性条件,研究了其对氟化物的吸附动力学和等温吸附机制,同时进行了煤矸石毒性浸出检测。研究结果表明:煤矸石改性之后,其活性提高、内部有机成分挥发,孔隙、比表面积增加,吸附能力得到极大提升。在焙烧温度400℃,焙烧时间2 h,配料比(煤矸石:ZnCl₂)为1:0.35的改性条件下,对10 mg/L氟废水的去除率达到91.87%,其吸附容量达到了91.87 mg/kg。改性煤矸石对F⁻的吸附符合准二级动力学模型和Freundlich等温吸附模型,吸附过程以物理吸附为主属于非均匀表面的多层吸附,吸附过程较易进行。颗粒内扩散在初始阶段是吸附主要控制步骤,改性煤矸石边界层对吸附过程的影响较小。改性煤矸石毒性检测结果表明煤矸石浸出毒性较小,其可作为水处理剂用于环境中,研究结果可实现煤矸石的高附加值利用及降低除氟成本提供理论指导。

关键词:煤矸石; 改性; F⁻去除效率; 浸出毒性; 吸附动力学; 等温吸附

中图分类号:X705 **文献标志码:**A **doi:**10.19672/j.cnki.1003-6504.0677.24.338 **文章编号:**1003-6504(2024)08-0001-09

Study on the Preparation of Modified Coal Gangue Fluoride Adsorbent and Its Adsorption Laws for Fluoride

ZHAO Li^{1,2}, GAO Jian¹, ZHANG Qing^{1,2*}, WEI Lunhang^{1,2},
XING Mingfei^{1,2}, KONG Weifang¹, ZHU Kaipeng²

(1. Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control Technology for Coal Mine Water Hazard, Xi'an 710077, China)

Abstract: The issue of elevated fluoride levels in Chinese groundwater and mine water is notably pronounced, with concentrations typically ranging from 1 to 10 mg/L. This significantly constrains potential uses and escalates water treatment costs. Due to the substantial alumina content in coal gangue, its adsorption and removal capacity can be enhanced through modification. This study utilized high-silica, alumina-rich coal gangue as a raw material, loading zinc chloride for modification through high-temperature roasting. The modified gangue was characterized using SEM, XRF, organic elements and low-temperature liquid nitrogen adsorption analysis. Optimal modification conditions for the gangue were determined through single-factor experiments. Furthermore, the study investigated its adsorption kinetics and isothermal adsorption mechanism concerning fluorides, simultaneously conducted toxicity leaching testing experiments on coal gangue. The study demonstrates a significant enhancement in the activity of coal gangue following modification. The volatilization of internal organic components increases the porosity and specific surface area, which markedly improves its adsorption capacity. Under optimal modification conditions of 400 °C calcination temperature, 2 h of calcination time, and a material ratio of coal gangue to ZnCl₂ at 1:0.35, the fluoride removal rate from 10 mg/L wastewater reaches 91.87%, with an adsorption capacity

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期:2024-05-07;修回2024-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(52370135);陕西省煤矿水害防治技术重点实验室开放基金项目(2021SKMS04);河南理工大学博士基金(B2022-38);2024年度河南省科技攻关项目(242102320079)

作者简介:赵丽(1977-),女,教授,硕士生导师,博士,主要从事固废和废水资源化利用方向研究,(电子信箱)zhaoli@hpu.edu.cn;*通讯作者,男,高级工程师,硕士生导师,博士,主要从事环境水文地质及水资源开发利用方向研究,(电子信箱)zhangqing@hpu.edu.cn。

of 91.87 mg/kg. The adsorption of fluoride by modified gangue conformed to the second-order kinetic model and Freundlich isotherm model, and the adsorption process is mainly physical adsorption, which belongs to multi-layer adsorption on non-uniform surfaces, and the adsorption process is relatively easy to carry out. In the initial stages, intra-particle diffusion primarily governed the adsorption process, while the influence of the modified gangue boundary layer on the adsorption process was minor. The toxicity testing experiment on modified coal gangue shows that the leaching toxicity of coal gangue is relatively low and can be used as a water treatment agent in the environment. These results offered crucial theoretical guidance for achieving high value-added utilization of coal gangue and reducing defluorination costs.

Key words: gangue; modification; F⁻ removal efficiency; leaching toxicity; adsorption kinetics; isothermal adsorption

氟(F⁻)是人体必需的微量元素之一,适量的摄入氟可以对机体起到预防疾病的作用^[1]。然而,当摄入过量的氟以至其在人体内积聚时,会对人体造成一定的伤害。人体内氟浓度过高,会对骨骼、组织器官产生极大的危害,造成人体氟骨症,发育畸形等问题^[2]。地壳中氟化物含量丰富,土壤和含水层沉积物中天然氟矿物的形成可导致地下水和矿井水中氟化物的积累,浓度多在1~10 mg/L^[3],超过了《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅲ类水体1 mg/L以及《城市供水水质标准》(GJ/T 206-2005)1 mg/L的限值要求。由于地下水和矿井水是非常重要的水资源,氟含量超标已成为地下水和矿井水资源化利用的重要制约因素。

煤矸石是煤矿开采过程中衍生的一种固体废弃物。随着我国煤炭开采量的不断增加,煤矸石的排放量也呈现明显的上升趋势,2021年煤矸石产生量较上年增长5.84%,约为7.43亿t^[4]。迄今为止,煤矸石利用率较低,多数采用露天堆放处置,已对矿区周围大气、地表水、土壤等产生严重的环境影响,导致土壤侵蚀、土壤沙漠化以及生态破坏等环境问题^[5]。因此,煤矸石“变废为宝”、加强其资源化利用就显得尤为重要。

研究发现,煤矸石可以作为吸附材料去除环境中的污染物,如刘思初^[6]通过载铝粉煤灰和煤矸石共同焙烧制备了新型人工吸附剂,其对5 mg/L的氟废水去除率可达95%以上。张鑫等^[7]通过铁、铝改性煤矸石,发现铝改性煤矸石对10 mg/L氟废水具有显著的净化作用,去除率为85.1%。张艳^[8]通过先焙烧、再碱浸最后晶化的方式改性煤矸石制备A型沸石,在室温条件下对10 mg/L的氟废水去除率高达94.85%。张欣等^[9]通过碱浸制造镁改性煤矸石,其对10 mg/L的F⁻去除率在90%以上。可见,煤矸石经改性后对废水有较好的净化效果,《关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知》(发改办环资〔2019〕44号)也明确提出应重点研发煤矸石净水材料。目前煤矸石的改性方法研究已较为丰富,但其改性方法耗时

长、工艺复杂,而且研究主要集中于对废水的去污能力和效果上,应用于吸附除氟规律与机理方面的研究鲜有报道。

本文以煤矸石为研究对象,利用氯化锌和高温焙烧对煤矸石改性,在研究其对水中氟离子吸附的去除效果的基础上,通过准一级、准二级动力学、颗粒内扩散模型以及Langmuir、Freundlich、Temkin等温吸附模型探讨其除氟机理并进行了煤矸石毒性浸出实验。研究结果丰富了除氟理论和方法,也为煤矸石的资源化利用提供了应用指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采集河南省焦作市某矿新鲜煤矸石密封于袋中运回实验室,自然风干后,进行破碎研磨、过100目筛后保存备用。

1.2 实验方法

1.2.1 煤矸石改性

取过100目筛煤矸石,通过单因素实验,按不同质量比(煤矸石:ZnCl₂=1:0.15、1:0.2、1:0.3、1:0.35、1:0.4、1:0.5)、不同焙烧温度(300、400、500、600℃)、不同焙烧时间(0.25、0.5、1、2、4、6、9 h)进行改性试验;取5 g改性煤矸石,按照1:10的固液比,添加50 mL 10 mg/L的氟溶液于锥形瓶中,封盖密闭在25℃恒温振荡器上振荡2 h,并经0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤,对滤液中的F⁻进行测量,并计算氟化物去除率和吸附量,确定最佳改性条件。

1.2.2 模拟废水的配制

称取0.221 g NaF溶于水,并转移至1 L的容量瓶中定容,得到浓度为100 mg/L的氟溶液。依据矿井水和高氟地下水的氟化物浓度,将100 mg/L的氟溶液稀释10倍,得到氟化物浓度为10 mg/L的含氟废水。

1.2.3 F⁻的吸附量和除氟率计算

F⁻吸附量 β 计算:

$$\beta = \frac{(C_0 - C_1)}{W} \times V \quad (1)$$

式中, C_0 、 C_1 分别为吸附前后水样中F浓度, mg/L; V 为吸附水样的体积, L; W 为煤矸石的投加量, g。

F的去除率 η 计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为F的去除率。

1.2.4 动力学吸附试验

称取10 g最佳改性条件下的煤矸石各12份置于锥形瓶中并设立平行组实验, 分别加入100 mL浓度为10 mg/L的含氟溶液, 置于25℃恒温振荡箱中震荡, 震荡时间分别为1 min、5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、12 h、24 h、48 h、96 h, 抽滤后测定其浓度和吸附量。

1.2.5 等温吸附试验

称取改性后的煤矸石10 g共14份置于锥形瓶中并设立平行组实验, 分别加入不同浓度(1、2、5、10、50、100、200、400 mg/L)的含氟溶液各100 mL, 在25℃下以震速120 r/min的转速振荡2 h, 抽滤后测定上清液F浓度, 计算吸附量和除氟率。

1.2.6 煤矸石除氟剂浸出毒性评价

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)对本实验中原矸石、热改性矸石和氯化锌改性矸石进行溶出实验。首先将煤矸石进行自然

风干破碎、过2 mm筛备用, 以水岩质量比为10:1配制好的混合溶液密封避光置于120 r/min、25℃恒温振荡箱内震荡, 震荡8 h, 静置16 h后进行取样分析。测样前首先将混合溶液过0.45 μm的玻璃纤维滤膜进行抽滤。对过滤后的水样进行指标测试。

采用单因子评价法对煤矸石浸泡液进行水质评价, 以《危险毒物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)作为评价标准, 具体计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{D_0} \quad (3)$$

式中, P_i 为第*i*个评价因子的单因子评价指数, $P_i \leq 1$ 时, 未污染, $P_i > 1$ 时, 污染; C_i 为第*i*个评价因子的实测浓度值, mg/L; D_0 为第*i*个评价因子的标准浓度值, mg/L。

由表1的浸出毒性评价结果可知, 原矸石、热改性矸石和氯化锌改性矸石溶出液中, 其氟化物和重金属浸出毒性远低于《危险毒物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)的标准值(P_i 均低于1)。此外, 除改性试剂本身带来的影响外, 其他物质的溶出都呈现原矸石>热改性矸石>氯化锌改性矸石, 氯化锌改性矸石毒性溶出有效减少。因此煤矸石可作为吸附剂应用于水处理环境中, 其在使用过程中环境风险小、二次环境影响小。

表1 煤矸石浸出毒性评价结果表
Table 1 Summary of evaluation results of coal gangue soaking toxicity

项目	标准值/ (mg·L ⁻¹)	原矸石		热改性矸石		氯化锌改性矸石	
		浓度/(mg·L ⁻¹)	P_i	浓度/(mg·L ⁻¹)	P_i	浓度/(mg·L ⁻¹)	P_i
F 氟	≤100	0.280	0.003	0.153	0.002	0.069	0.001
As 砷	≤5	0.049	0.010	0.050	0.010	0.054	0.010
Ba 钡	≤100	0.011	0.000	0.035	0.000	0.142	0.001
Be 铍	≤0.02	0.005	0.25	0.005	0.25	0.005	0.25
Cd 镉	≤1.0	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Cr 铬	≤15	0.005	0.000 3	0.005	0.000 3	0.005	0.000 3
Cu 铜	≤100	0.005	0.000	0.005	0.000	0.005	0.000
Ni 镍	≤5	0.005	0.001	0.016	0.003	0.005	0.001
Pd 铅	≤5	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001
Zn 锌	≤100	0.159	0.002	1.166	0.001	78.331	0.783

1.3 分析方法与仪器

水样中F⁻含量采用离子选择电极法, 使用上海雷磁离子计PXSJ-216仪器进行测定, 检出下限为0.05 mg/L。马弗炉型号为天津中环电炉股份有限公司SXG36123。恒温培养震荡箱的型号为上海智诚分析仪器ZWY-2012C。破碎机型号为上虞市盛科仪器制造有限公司PE125X150型颚式破碎机和浙江华南仪器设备有限公司XPZ-2型双辊破碎机。水样pH采用瑞士梅特勒公司的FG2-FK型pH计测定, 实验用

水为去离子水(电导率<8 μS/cm)。

2 结果与讨论

2.1 改性煤矸石的制备

在配料比(煤矸石:ZnCl₂)1:0.5, 焙烧时间2 h时焙烧温度对改性煤矸石吸附性能的影响如图1(a)。由图1(a)可知, 焙烧温度对煤矸石的吸附性能有一定的影响。当焙烧温度在400℃时, 改性煤矸石对氟的去除率和吸附量分别为86.56%、86.56 mg/kg, 均已达

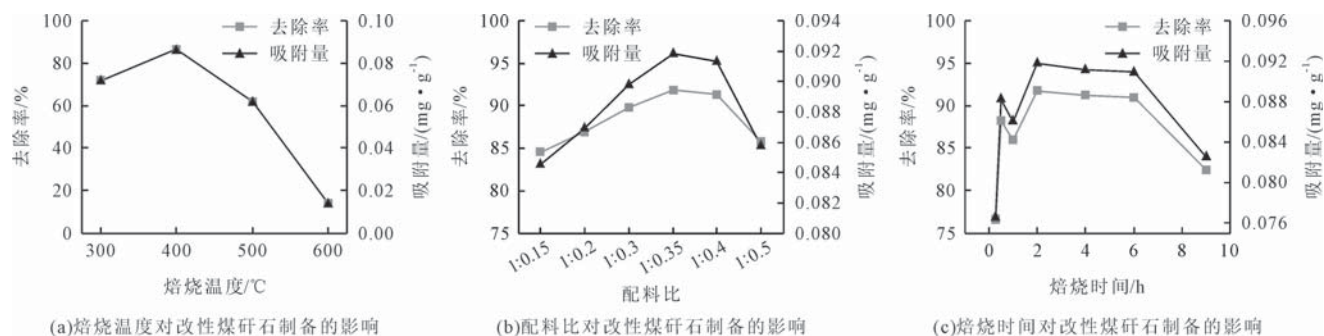


图1 煤矸石改性条件的确定
Fig.1 Determination of gangue modification conditions

到峰值。之后随着焙烧温度的升高,煤矸石对氟的去除率和吸附量都显著降低。这是由于高温会破坏煤矸石中黏土矿物的晶体结构, Si—O 结构、Al—O 四面体结构发生变化, 提高了煤矸石的活性^[10], 使得吸附效果增强, 而当焙烧温度持续升高时, 煤矸石内部会出现重新结晶现象, 导致活性降低, 去除效果下降。

图 1(b) 为焙烧温度 400 °C, 焙烧时间 2 h 时配料比对改性煤矸石吸附效果的影响。由图 1(b) 可知, 随着改性剂配料比的升高, 煤矸石的吸附效果先增强后降低, 当配料比为 1:0.35 时, 煤矸石对氟化物的去除效果最佳, 去除率和吸附量达到最大值 91.87%、91.87 mg/kg 。这是由于当改性煤矸石吸附水中 F^- 时, 锌离子会与水中的氢氧根结合为不溶于水的氢氧化锌, OH^- 浓度减少以至 pH 降低, 从而减少了对 F^- 的吸附点位的争夺^[11], 而且较低的 pH 表明改性煤矸石表面所带正电荷量较高, 与 F^- 之间的静电吸引和配体交换作用大大增强, 因此除氟能力更强。其次, 当 ZnCl_2 与煤矸石共同煅烧时, ZnCl_2 的催化脱水效应会将碳化物中的氢和氧以气体形式剥离^[12], 气体的冲击将导致矸石堵塞的孔隙打通, 从而形成松散、多孔结构^[13], 增强了对氟的吸附性。此后, 随着配料比的增大, 对氟化物的吸附量和去除率都有所减少, 这是由于过多的 Zn^{2+} 会堵塞已经形成的孔道, 破坏矸石的孔隙结构, 从而降低了去除效果^[14]。

图 1(c) 是在配料比 1:0.35, 焙烧温度 400 °C 时焙烧时间对改性煤矸石吸附性能的影响。由图 1(c) 可知, 当焙烧时间为 2 h 时, 去除率和吸附量达到了最大值 91.80%、91.80 mg/kg 。吸附时间与煤矸石的活化程度密切相关, 焙烧时间在 2 h 内增加时, 煤矸石的活性持续升高, 在 2 h 时其活化程度达到最大。2~6 h 时, 煤矸石活性基本保持不变, 焙烧时间超过 6 h 时, 矸石活性骤降, 这可能是由于焙烧时间过长导致煤矸石出现了失活现象^[15]。

2.2 投料比确定

图 2(a) 是在配料比 1:0.35、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 2 h 时投料比对水中氟离子去除的影响, 由图可知, 去除率随固液投料比的减小而降低, 但是吸附量却在升高, 在投料比为 1:5 和 1:10 时去除率都能达到 90% 以上, 此时吸附量仅为 46.7 mg/kg 和 90.8 mg/kg , 在投料比为 1:70 时吸附量达到最大 196 mg/kg , 此时去除效率只有 28%。这是因为当投料比为 1:10 时, 溶液中吸附剂较多, 这既增加了其与溶液中 F^- 的接触机会又可以提供更多的 F^- 吸附点位, 且吸附剂和溶液浓度差较大时, 吸附驱动力也会增强, 但正因为过多的吸附点位会导致其利用不充分, 所以去除效率很高, 但吸附量很低, 但是当投料比为 1:70, 溶液中吸附剂较少则结果相反。从图 2(b) 不同投料比水中 pH 变化曲线也可以看出 pH 随投料比的增加而减少, 这正是因为改性煤矸石量越大, 其所含的 Zn^{2+} 也越多, 消耗的 OH^- 也越多, 故 pH 越小, 这为前文所得 Zn^{2+} 会消耗 OH^- , 减少对 F^- 吸附点位的竞争的结果提供了依据。

将未改性的煤矸石按照投料比 1:10 去除浓度为 10 mg/L 的氟废水, 去除率仅为 4.97%。而改性后的煤矸石去除率最高可达 91.87%。陈乐^[16]通过改性煤矸石制备 NaA 沸石, 发现其对 15 mg/L 氟废水具有良好的去除效果, 去除率高达 98.11%。Yan 等^[17]通过煅烧煤矸石制造改性多孔陶粒, 其对沸水中的亚甲基蓝和碱性品红德去除率分别达到 100% 和 99.9%。由此可见, 改性后煤矸石吸附能力有极大的提高, 其对废水中的污染物有较好的吸附去除效果。本实验中, 煤矸石最佳改性条件为配料比为 1:0.35、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 2 h (下文简称改性煤矸石)。

2.3 改性煤矸石表征

2.3.1 SEM 分析

对煤矸石改性前后样品进行 SEM 表征分析, 结果如图 3 所示。

从图 3(a) 中可以看出, 天然煤矸石的表面紧实致密, 且有细小晶体颗粒依附堵塞孔隙, 而从图 3(b) 中

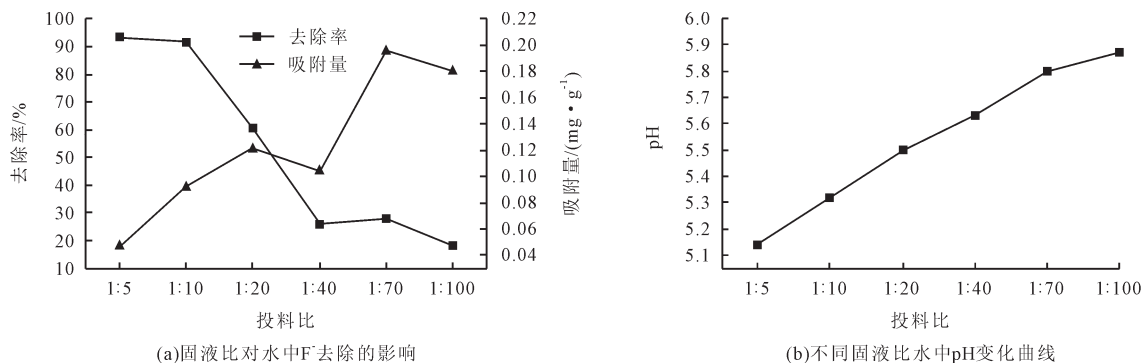


图2 投料比确定
Fig.2 Determination of feeding ratio

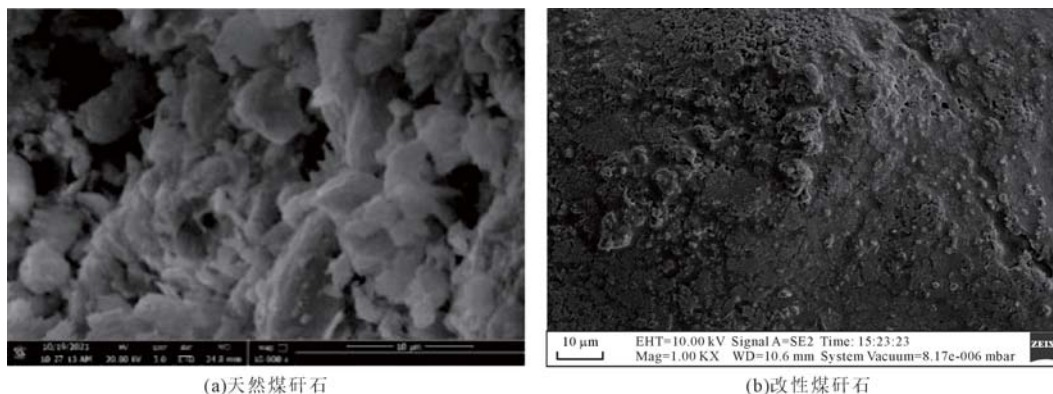


图3 煤矸石改性前后扫描电镜照片
Fig.3 Scanning electron microscope photographs before and after gangue modification

可以看出,经过处理的煤矸石表层结构粗疏蓬松突起,孔隙增加。这是由于氯化锌的催化脱水改变了煤矸石的表面结构,并产生了新的孔道,使其表面更为粗糙,从而增加了与F⁻的接触面积和接触点位;提高了煤矸石吸附氟的效率。

2.3.2 XRF分析

对天然煤矸石和改性煤矸石进行XRF表征测定,测定结果如表2所示。

表2 煤矸石改性前后主要成分占比
Table 2 Proportion of main components before and after gangue modification

化学成分	天然煤矸石/%	改性煤矸石/%
SiO ₂	60.91	47.58
Al ₂ O ₃	24.63	18.98
ZnO	0	11.50
Fe ₂ O ₃	7.55	8.13
CaO	3.95	3.84
K ₂ O	2.61	2.66
MgO	1.05	1.86

从表2可以看出,天然煤矸石中,Al₂O₃、SiO₂为主要成分,共占85%以上。而改性后煤矸石Al₂O₃、SiO₂含量明显下降并且出现了新的物质ZnO,含量为11.50%。Al₂O₃、SiO₂等的减少量约为18.98%,该值略大于ZnO的增加量,这可能与Si—O四面体和Al—O

四面体被高温煅烧破坏有关。此外,改性煤矸石中的CaO、K₂O等碱性氧化物在常温下会发生水解反应消耗水中的OH⁻,这进一步减弱了OH⁻对F⁻的竞争吸附。

2.3.3 有机元素分析

对煤矸石改性前后的样品进行有机元素测试,结果如表3所示。由表3可知,最佳改性矸石各元素含量较原矸石均有所下降,当煤矸石进行高温焙烧时,内部的C、H、N等元素会以气体的形式挥发,此过程会使矸石内部阻塞孔隙打开,增大其孔径及比表面积,从而提高其吸附能力。

表3 煤矸石改性前后有机元素占比
Table 3 The proportion of organic elements before and after coal gangue modification

样品	C/%	H/%	N/%	烧失量/%
天然煤矸石	11.06	1.03	0.11	—
改性煤矸石	2.98	0.45	0	11.144

2.3.4 低温液氮吸附

对天然煤矸石和改性煤矸石进行低温液氮吸附测试,结果如表4所示。由表4可知,改性煤矸石与原矸石相比,其平均孔体积、平均孔径、BET比表面积均有较大的提升,故吸附能力得到增强。这与煤矸石在焙烧时有机物的挥发、氯化锌的脱水效应有

表4 煤矸石改性前后比表面积分析

Table 4 Analysis of specific surface area of coal gangue before and after modification

样品	平均孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
天然煤矸石	0.017	1.416	12.335
改性煤矸石	0.042	1.682	21.313

密切联系。这一结果与上文 SEM、有机元素分析相互印证。

2.4 吸附动力学研究

图4为最佳改性条件下的煤矸石F的吸附量随时间变化的动力学曲线。

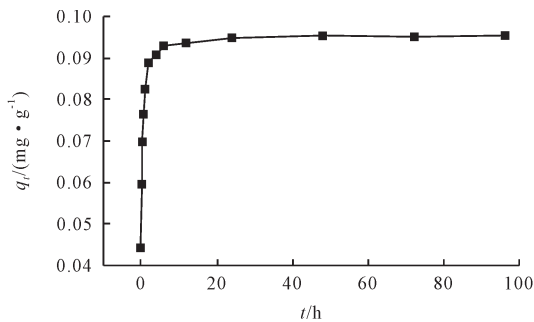


图4 改性煤矸石对F吸附量随时间变化图

Fig.4 Variation of F adsorption by modified gangue with time

由图4可知,在吸附刚开始阶段改性煤矸石对F吸附量直线上升,在吸附时间2 h时,基本达到平衡吸

附量的95%,之后吸附量随时间缓慢上升并在24 h时达到吸附平衡,此时吸附量为0.094 8 mg/g,此后吸附量基本保持不变。

用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程对以上实验数据进行拟合,并由此对改性煤矸石的吸附过程进行分析。准一级动力学方程、准二级动力学方程、颗粒内扩散方程分别为:

$$q_t = q_m \left(1 - \exp \left(-\frac{k_1}{2.303} t \right) \right) \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

式中, q_m 和 q_t 分别是吸附达到平衡及在时间为 t 时的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级吸附反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级吸附反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; k_p 是颗粒内扩散速率常数; t 是吸附反应时间, h ; C 为常数,表示改性煤矸石的边界层数, C 值越大说明边界层对吸附的影响越大。

图5是准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程的拟合曲线。表5是吸附动力学曲线的拟合参数。

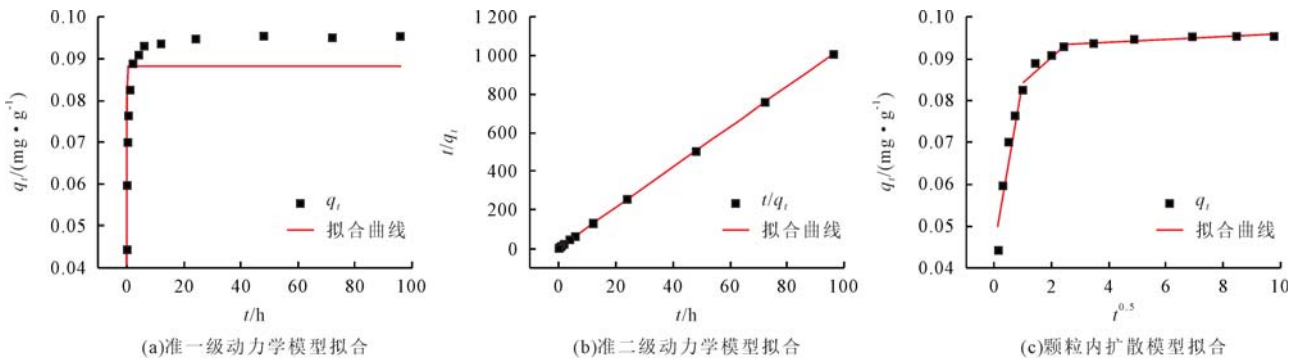


图5 吸附动力学模型拟合图

Fig.5 Adsorption kinetic model fit

表5 吸附动力学模型拟合参数一览表

Table 5 List of adsorption kinetic model fitting parameters

动力学模型	拟合参数	R^2
准一级动力学	$k_1=47.87 \text{ h}^{-1}$	0.567 7
准二级动力学	$k_2=80.37 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $q_m=0.095 44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.999 9
颗粒内扩散	阶段1 (1 min~1 h) $k_{p1}=0.041 8, C_1=0.044 6$	0.881 3
	阶段2 (1~6 h) $k_{p2}=0.006 6, C_2=0.077 4$	0.819 4
	阶段3 (6~96 h) $k_{p3}=3.15 \times 10^{-4}, C_3=0.092 6$	0.748 1

从表5中可以看出,与准一级动力学模型拟合结果相比,准二级动力学模型能更准确地描述吸附过程,其拟合参数 $R^2=0.999 9$,且参数 $k_2=80.37 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$

较大,说明F较易被改性煤矸石吸附,且准二级动力学所得到的平衡吸附量接近于试验值。这表明改性煤矸石对氟的吸附符合准二级动力学反应过程,可以认为该吸附过程既包含物理吸附也包含化学吸附。颗粒内扩散模型可以进一步明确吸附过程速率的控制步骤。从表5可知,F在改性煤矸石上的吸附过程分为3个阶段,阶段1内扩散模型参数 R^2 均大于其他阶段数值;颗粒内扩散吸附速率常数 $k_{p1}>k_{p2}>k_{p3}$,表明煤矸石对F吸附初始阶段吸附速率较快,阶段2吸附速率因吸附快要饱和而变慢直至阶段3吸附速率最小。由图5可知,不同阶段的 q_t 与 t 均呈线性关系但都不通过原点,其中吸附刚开始时最接近原点,这表明

改性煤矸石吸附F尤其是吸附刚开始时,颗粒内扩散是吸附过程的重要控制步骤,但并不是唯一的速率控制步骤,还受到其他扩散过程影响。 C 值由阶段1的0.044 6增加到阶段3的0.092 6,数值均较小,这说明改性煤矸石边界层对F的吸附影响不是很大,但随着吸附的进行,总体上呈不断增大的趋势。

2.5 等温吸附研究

图6为改性煤矸石对F的吸附量随水中F浓度的变化曲线。

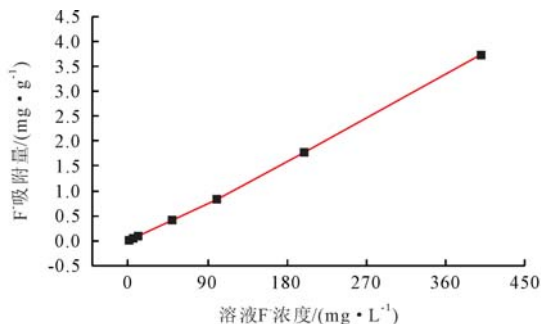


图6 F吸附量随溶液F浓度变化图

Fig.6 Variation of F adsorption with solution F concentration

由图6可知,随着F初始浓度上升,改性煤矸

石对F的吸附量快速上升。这是因为溶液F浓度越大,吸附传质推动力就越大,其对F吸附量也就越高。

为进一步研究吸附剂对不同浓度氟化物废水的吸附性能差异,对得到的实验数据分别用Langmuir方程、Freundlich方程和Temkin方程进行拟合,其方程表达式分别为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (9)$$

式中, q_e 和 C_e 分别为吸附达到平衡时吸附剂的吸附量(mg/g)及被吸附物质在溶液体系中的质量浓度(mg/L); q_m 为理论饱和吸附量(mg/g); K_L 是Langmuir常数(L/mg); K_F 是和吸附剂吸附量有关Freundlich常数; n 则是与吸附强度有关的Freundlich指数; K_T 是为平衡结合常数; B 为Temkin方程系数,与吸附热有关。

Langmuir方程、Freundlich方程和Temkin方程的拟合曲线分别如图7所示,拟合参数如表6所示。

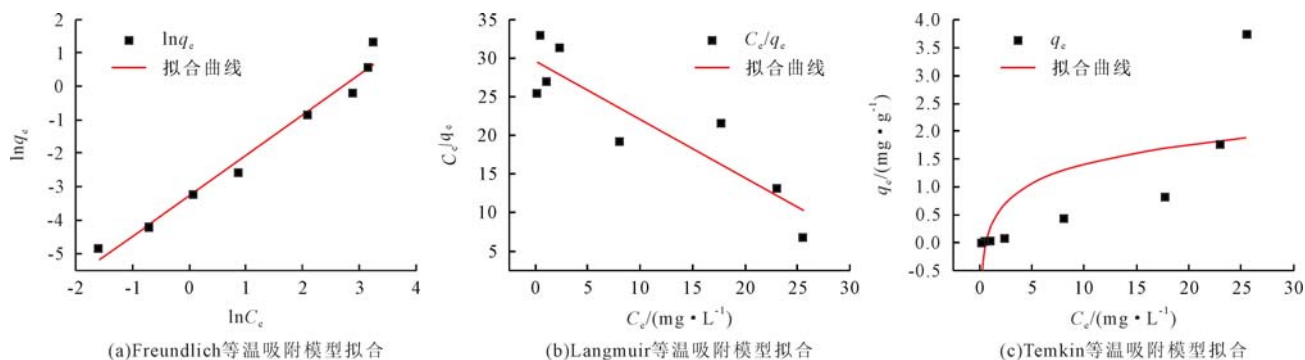


图7 等温吸附模型拟合图

Fig.7 Isothermal adsorption model fitting plot

表6 等温吸附模型拟合参数一览表

Table 6 List of isothermal adsorption model fitting parameters

拟合曲线	方程	主要参数		
Langmuir 曲线拟合	$1/q_e = -0.756C_e + 29.555$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$ -0.256	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$ -1.323	R^2 0.781
Freundlich 曲线拟合	$\ln q_e = 1.208 \ln C_e - 3.256$	$K_F/(mg^{1-1/n} \cdot g^{-1} \cdot L^{-1/n})$ 0.039	n 0.828	R^2 0.971
Temkin 曲线拟合	$q_e = 0.509 \ln C_e + 0.228$	K_T 1.566	B 0.509	R^2 0.442

Langmuir 等温吸附模型用于描述理想单层吸附过程。Freundlich 等温吸附模型是考虑吸附分子间的相互作用并构建了多个分子层吸附行为的经验公式。如表6所示,可以看出,相比于Langmuir 等温吸附模型, Freundlich 等温吸附模型对吸附过程有更好的拟合效果,表明F在改性矸石中的吸附不是单分子层的

化学吸附,而是非均匀表面的多层吸附^[18]。 $1/n$ 可指示该类吸附的有利性, $1/n > 2$ 表示吸附难以发生^[19]。本吸附中的 $1/n < 2$,表明改性煤矸石对F的吸附较易发生且以物理吸附为主。Temkin 吸附方程主要用于判断该吸附过程是否存在化学吸附^[20],改性煤矸石对F的吸附与Temkin 模型拟合较差, $R^2=0.442$,

表示化学吸附并不是该吸附的主导过程,同时也印证了上文吸附过程以物理吸附为主的结果。

3 结论

(1)煤矸石吸附除氟的最佳改性条件:配料比(煤矸石: ZnCl_2)为1:0.35,焙烧温度400℃,焙烧时间2 h。在实验温度25℃,固液比1:10,转速120 r/min震荡2 h去除10 mg/L的F⁻溶液时,去除率可达90%以上。表征分析结果表明:氯化锌和温度改性后的煤矸石表面变得更加疏松,内部有机成分挥发,孔隙增加、比表面积增大,含有一定的ZnO,从而使得煤矸石吸附能力增强。

(2)改性煤矸石对F⁻的吸附符合准二级动力学方程, $R^2=0.999\ 9$,F⁻较易被改性煤矸石吸附。颗粒内扩散是吸附初期主要控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,还受到其他扩散过程影响。改性煤矸石边界层对吸附过程影响较小。

(3)改性煤矸石对F⁻的吸附符合Freundlich吸附等温模型,表现出多层吸附特性, $1/n<2$ 表示改性煤矸石对F⁻的吸附性能较强,且以物理吸附为主。通过单因子评价法对煤矸石浸出毒性进行评价得出其 P_i 值远小于1,改性煤矸石有毒物浸出浓度较低,可作为吸附剂运用到水处理环境中。

[参考文献]

- [1] Tiwari K K, Raghav R, Pandey R. Recent advancements in fluoride impact on human health: a critical review[J]. Environmental and Sustainability Indicators, 2023,20:100305.
- [2] 李凤嫣,蒋天宇,余涛,等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. 岩矿测试, 2021,40(6):793-807.
Li Fengyan, Jiang Tianyu, Yu Tao, et al. Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021,40(6):793-807.
- [3] Kabir H, Gupta A K, Tripathy S. Fluoride and human health: systematic appraisal of sources, exposures, metabolism, and toxicity[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020,50(11):1116-1193.
- [4] 张博超,童辉,龙雪颖,等. 煤矸石固废高值化利用研究现状与进展[J]. 洁净煤技术, 2023,29(s2):1-15.
Zhang Bochao, Tong Hui, Long Xueying, et al. Research status and progress of high-value utilization of coal gangue solid waste[J]. Clean Coal Technology, 2023,29(s2):1-15.
- [5] Dong Y B, Lu H, Lin H. Comprehensive study on the spatial distribution of heavy metals and their environmental risks in high-sulfur coal gangue dumps in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,136:486-497.
- [6] 刘思初. 煤矸石与煅烧铝改性粉煤灰联合修复污染矿井水性能研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学, 2022.
Liu Sichu. Study on the Performance of Joint Remediation of Polluted Mine Water by Coal Gangue and Calcined Aluminum Modified Fly Ash[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2022.
- [7] 张鑫,高元,高旭波. 改性天然介质材料的除氟特性研究[J]. 安全与环境工程, 2018,25(6):19-24.
Zhang Xin, Gao Yuan, Gao Xubo. Characteristics of defluorination of modified natural medium materials[J]. Safety and Environmental Engineering, 2018,25(6):19-24.
- [8] 张艳. 乌海地区煤矸石合成A型沸石吸附剂及其对模拟废水中氟、砷的吸附研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学, 2018.
Zhang Yan. Study on Synthesis of Zeolite A Adsorbent from Coal Gangue in Wuhai Area and Its Adsorption of Fluorine and Arsenic in Simulated Wastewater[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2018.
- [9] 张欣,彭志业. 煤矸石处理含氟水试验研究[J]. 山东化工, 2021,50(24):269-270.
Zhang Xin, Peng Zhiye. Experimental study on the treatment of fluoride-containing water by coal gangue[J]. Shandong Chemical Industry, 2021,50(24):269-270.
- [10] 李强. 煅烧温度对煤矸石活性的影响及机理研究[J]. 非金属矿, 2020,43(3):100-102.
Li Qiang. Effect of calcination temperature on the activity of coal gangue and mechanism study[J]. Non-metallic Mines, 2020,43(3):100-102.
- [11] 杨艳国,李冰川,马志军,等. 改性沸石的制备与除氟性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014,33(7):1649-1654.
Yang Yanguo, Li Bingchuan, Ma Zhijun, et al. Study on the preparation of modified zeolite and its fluorine removal performance[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(7):1649-1654.
- [12] 李冬,王小庆. 改性煤矸石吸附剂研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(3):13-15.
Li Dong, Wang Xiaoqing. Study on preparation & application of modified gangue absorbent[J]. Non-metallic Mines, 2006,29(3):13-15.
- [13] Peng L G, Wang R, Cheng H Q, et al. Investigation on the adsorption performance of modified coal gangues to p-hydroxybenzenesulfonic acid[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2023,40(7):1767-1774.
- [14] 孙统才,李巧玲. ZnCl_2 改性煤矸石对甲基橙的吸附性能研究[J]. 现代化工, 2016,36(1):93-97.
Sun Tongcai, Li Qiaoling. Adsorption of methyl orange by ZnCl_2 modified coal gangue[J]. Modern Chemical Industry,

- 2016,36(1):93-97.
- [15] 耿一琪,郭彦霞,樊飙,等. CaO基吸附剂捕集CO₂及其抗烧结改性研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021,49(7):998-1013.
- Geng Yiqi, Guo Yanxia, Fan Biao, et al. Research progress of calcium-based adsorbents for CO₂ capture and anti-sintering modification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021,49(7):998-1013.
- [16] 陈乐. 煤矸石合成NaA沸石及对模拟含氟、含磷废水的吸附性能研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学, 2020.
- Chen Le. Synthesis of NaA Zeolite from Coal Gangue and Its Adsorption Performance for Simulated Fluorine-containing and Phosphorus-containing Wastewater[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2020.
- [17] Yan S, Pan Y M, Wang L, et al. Synthesis of low-cost porous ceramic microspheres from waste gangue for dye adsorption[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2018, 7(1): 30-40.
- [18] 尹娜,卢新卫. 煤矸石合成沸石及其对碱性品红的吸附性能[J]. 山东农业科学, 2016,48(9):98-102.
- Yin Na, Lu Xinwei. 13X zeolite synthesized from coal gangue and its adsorption of basic fuchsin in water[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2016,48(9):98-102.
- [19] 杨敏,柯俊锋,何晓曼,等. 氢氧化钠改性沸石对水中Cu²⁺的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治, 2017,39(3):314-318.
- Yang Min, Ke Junfeng, He Xiaoman, et al. Adsorption of Cu²⁺ in aqueous solution by sodium hydroxide modified zeolite[J]. Environmental Pollution & Control, 2017,39(3):314-318.
- [20] 强音,刘蔷蔷,王一帆,等. N、S共掺杂活化碳球对四环素的吸附特性与机理[J]. 环境科学学报, 2023,43(5):249-260.
- Qiang Yin, Liu Qiangqiang, Wang Yifan, et al. Characteristics and mechanism of tetracycline adsorption from N, S co-doped activated carbon spheres[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(5):249-260.